ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

BAND IX.

Mit sechs Tafeln.

Leipzig, 1911.
Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Inhalt des IX. Bandes.

(August 1910—Juli 1911.)

Originalarbeiten.

Bücherbesprechungen

Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch * bezeichnet.

IX. Band. Ausgegeben im August 1910. Heft 1.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1910

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—, nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Referate.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Probstheida,** Hauptstraße 6.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1910. Heft 1.

Das Parallax-Problem.

Von

G. O. 't Hooft.

Mit 8 Figuren.

Die Parallax-Photographie ist eines der modernsten und dankbarsten Systeme der Stereoskopie.

Ich habe selbst bereits seit 1905 eifrig dieses interessante Verfahren in Anwendung gebracht, während es sich im allgemeinen meines Erachtens noch viel zu wenig Freunde erworben hat.

Mein Aufsatz bezweckt somit, ein regeres Interesse für die Parallax-Stereogramme zu erwecken, indem er die Probleme einem weiteren Kreise zugänglich zu machen sucht. Gleichzeitig bin ich in der Lage, die Beschreibung einer Parallax-Kamera eigener Erfindung hinzuzufügen, die uns in den Stand setzt, durch Reproduktionsverfahren jedes Stereonegativ unmittelbar zu einem Parallax-Stereogramm umzuarbeiten. Dies ist von größter Wichtigkeit, weil die Parallaxe nach System Ives, mit exzentrischem Diaphragma aufgenommen, nur mit einer großen Atelier-Kamera verfertigt werden können, so daß von Aufnahmen draußen in der freien Natur keine Rede sein kann.

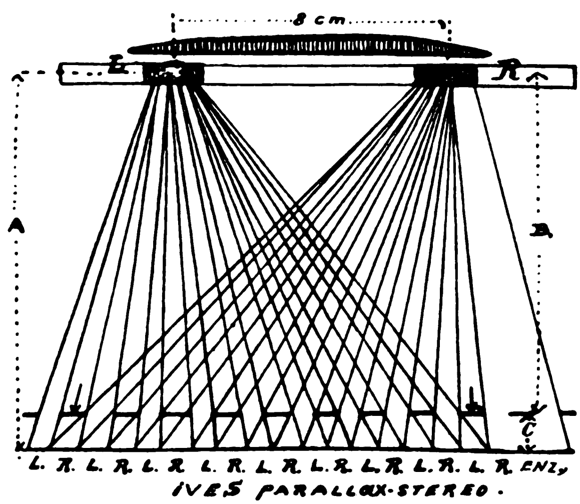
Das Parallax-Stereogramm, welches uns bei unseren Experimenten zur eigenen Anfertigung als Vorbild diente, war ein von den Herren Bispinck und Schram aus Amerika mitgebrachtes Exemplar. Ich hatte selbst das Vergnügen, die Experimente gemeinschaftlich mit Herrn Schram auszuführen, und nach vielen Enttäuschungen gelang es uns schließlich ausgezeichnete Resultate zu erzielen.

Der überraschende Effekt des Parallax-Stereogrammes besteht darin, daß man ohne Benutzung eines Stereoskops die flache transparente Platte in prachtvoller Plastik erblicken kann, wenn man in gewisser Entfernung in richtiger Weise davor Stellung nimmt. Auch ist es möglich, manche hervorragenden Gegenstände aus der Platte hervorragen zu lassen. Der Stereo-Effekt findet statt durch

die Benutzung eines senkrechten Linienrasters, wodurch jedes Auge sein eigenes Bild vor sich sieht.

Worauf nun die stereoskopische Wirkung eines solchen Rasters beruht, erhellt aus nebenstehender Kreuzlinienzeichnung (Figur 1). Oben sieht man den Durchschnitt eines Objektivs von 10—12 cm Durchmesser. In das Objektiv schiebt man ein exzentrisches Diaphragma, dessen Öffnungen *L R* eine gegenseitige Entfernung von 8 cm haben.

Unten sieht man die gestrichelte Linie, den Durchschnitt des Rasters darstellend; dahinter nach einem Zwischenraum von 1 mm



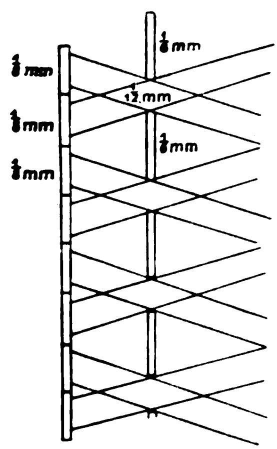
Figur 1.

die photographische Platte. Nun kann man sich davon überzeugen, daß die beiden Lichtbündel kreuzweise dermaßen durch das Raster fallen, daß wir bei jedem zweiten auf der Platte einen Strich vom linken zum rechten Bild nebeneinander erhalten. Ohne Raster erhielte man zwei Stereobilder aufeinander, die man nie wieder entwirren könnte. Durch die Wirkung des Rasters erlangen wir aber einige hundert Male, in feine Linien verflochten, abwechselnd ein rechtes und ein linkes Bild.

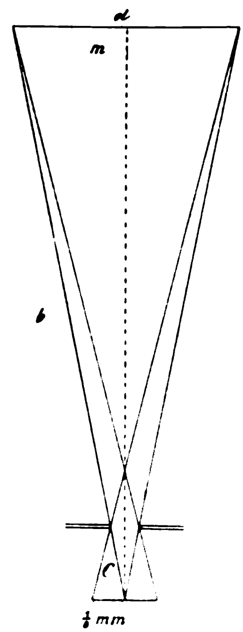
Betrachten wir die Linienzeichnung auf Figur 1, und denken wir uns unten die entwickelte und ausgearbeitete Platte; oben, an der Stelle der Diaphragmaöffnungen, denken wir uns die Augen. Nun zeigt die Linienzeichnung uns, daß jedes der Augen ein eigenes Bild erhält, da wir kreuzweise durch das Raster hindurchblicken,

während auf der Platte die beiden Stereobilder durcheinander fallen. Hierdurch kommt also das Relief zustande. Das ist in der Hauptsache das Prinzip der Parallax-Stereogramme. Wenn wir jetzt Einzelheiten betrachten, so sehen wir, daß die Parallax-Stereos komplizierter sind, als es anfangs den Anschein hat.[1])

Es zeigte sich uns bald, daß das Raster von **Ives** Linien von ungleicher Breite besaß. Daraus geht also hervor, daß ein negatives originales Raster benutzt wurde mit dünnen schwarzen Linien und



Figur 2.



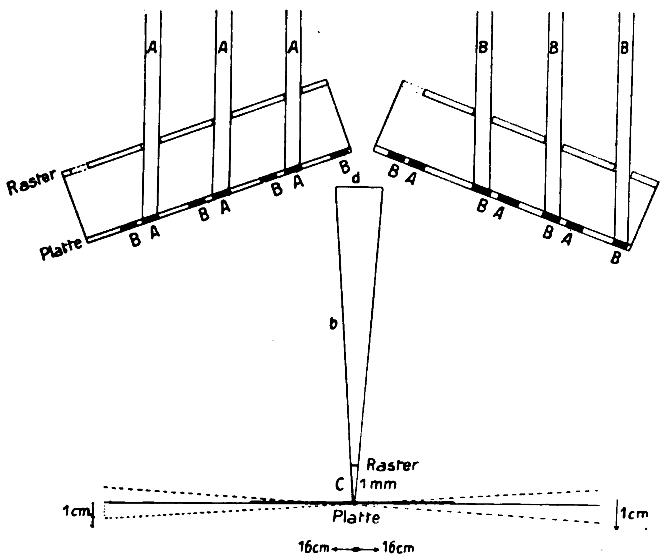
Figur 3.

breiten Transparentlinien. Als Aufnahme- und Betrachtungsraster dienen nur Positiv-Rasterabdrücke.

Die Firma **Haas** in Frankfurt wurde mit der Herstellung eines Negativrasters beauftragt, bei der auf 1 mm vier schwarze und vier transparente Linien liegen. Die schwarzen Linien sind 1—12 mm, die transparente 1—6 mm breit. Figur 2 zeigt, wie die Lichtstrahlen durch 1 mm langes Oberflächenstück des in 8 ungleiche Teile geteilten Positivrasters, auf die photographische Platte fallen.

[1]) Von der älteren Literatur verweise ich auf: **Estanave**, Revue des Sciences Phot., 1906, 65; **Kahler**, Phot. Rundschau, 1906, 196; **A. H. Schram**, Lux, 1905, 1. Juli.

Wir wollen unsre Berechnung derart anstellen, als ob ein Oberflächenstück der photographischen Platte von 1 mm Länge in 8 gleiche Teile geteilt wird. Hierdurch erreichen wir, daß auf je 1—8 mm der Platte eine Linie von 1 — 12 mm abgebildet wird. Bei Benutzung von Diaphragmen eines gewissen Durchmessers könnte sich nämlich ein Fehler geltend machen: daß nämlich durch Linienerweiterung ein Zusammenwachsen der Linien stattfände. Dieser Fehler kommt nicht vor bei der Benutzung eines ungleich geteilten Rasters mit Diaphragmen, deren Durchmesser $1\,{}^1/_2$ cm



Figur 4.

nicht überschreitet. Damit die gegenseitige Distanz der Bildstreifen 1—8 mm nicht überschreitet, muß ein gewisser Abstand zwischen Raster und Platte eingehalten werden, der nach Figur 3 sich in erster Annäherung — da der Abstand b des Rasters von der Diaphragmaebene groß ist im Vergleich zum Abstand d der Diaphragmamitten und zur Entfernung c des Rasters von der Platte — aus der Gleichung ergibt:

$$c = \frac{1-8\,b}{d}.$$

Der aus dieser Gleichung gefundene Abstand wird durch ein Kartonrändchen entsprechender Dicke zwischen Raster und Platte eingehalten.

Bei der Anwendung der oben beschriebenen Methode Ives brachte die Verwendung eines großen Apparates mit großem Objektiv Schwierigkeiten mit sich. Dieses vermeidet die Erfindung des Herrn L. Schram, nämlich die Anwendung einer Parallax-Kamera mit drehbarem Hinterstück, welche direkte Parallax-Aufnahmen ermöglicht (siehe die Juli-Lieferung 1905 der holländischen Zeitschrift Lux). Aus Figur 4 kann man sich überzeugen, daß durch Umschwenken des Hinterstücks der Kamera dieselbe Kreuzung der Lichtbündel entsteht wie beim Arbeiten mit exzentrischem Diaphragma. Die erste Aufnahme finde z. B. statt, indem man das Hinterstück nach links dreht, bei der zweiten Aufnahme B wird die Kamera um die Augendistanz verschoben und das Hinterstück nach rechts gewendet. Der Winkel, um den das Hinterstück gewendet werden muß, ergibt sich, wie Figur 4 erkennen läßt, aus der Beziehung

$$\sin \varphi = \frac{d}{b}.$$

Sind $d = 80$ mm, $b = 640$ mm, also $c = 1$ mm, so befestigt man am Hinterstück der Kamera ein Brettchen von 32 cm, das 16 cm nach rechts und 16 cm nach links über die Drehachse hinausragt; die Abweichung nach hinten rechts und links muß je 1 cm betragen. Während beim System Ives mit exzentrischem Diaphragma die Distanz zwischen Raster und Platte wegen der Änderung des Abstandes vom Punkt M (Figur 3) variiert werden müßte, ist dies nicht der Fall beim Arbeiten mit drehbarem Hinterstück. Bei jeder Entfernung zwischen Objektiv und Platte kann die Entfernung zwischen Raster und Platte dieselbe bleiben. Bei exzentrischem Diaphragma wird der Winkel sich stets ändern durch Modifizierung der Brennpunktentfernung, da die Diaphragmaöffnungen stets 8 cm auseinander bleiben. Bei einer Kamera mit drehbarem Hinterstück werden, bei gekürzter Entfernung zwischen Objektiv und Raster, die Diaphragmaöffnungen (Besichtigungspunkte) sich einander also stets nähern und der Winkel $C\,ad\,F$ somit unverändert bleiben (Figur 8). Die Distanz zwischen Raster und Platte wird also nur durch stärkere oder geringere Wendung modifiziert. Der geschilderten Methode fügte ich eine neue Anwendung hinzu: Die Anfertigung von Parallax-Stereogrammen auf dem Wege der Reproduktion. Die Vorzüge sind folgende: Die Methode Ives eignet sich des großen Apparates wegen nicht zur Landschaftsphotographie und zu Momentaufnahmen. Durch Reproduktionsverfahren kann man jedoch von

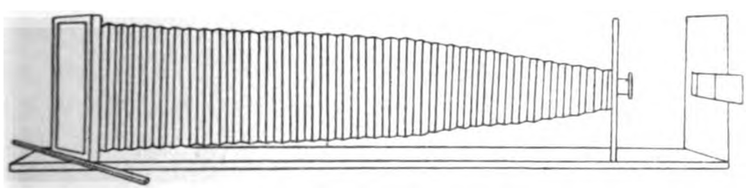
jedem gewöhnlichen Stereonegativ ein Parallax-Stereogramm anfertigen. Beim System L. Schram entsteht ein Negativ, das man als Positiv abdrucken muß. Bei vergrößernder Reproduktion entsteht unmittelbar ein Positiv, über das man ein positives Raster zu befestigen hat. Die Landschaftsaufnahme (Figur 5) zeigt ein mittels



Figur 5.

der Reproduktions-Parallax-Kamera hergestelltes Bild. Die Beschreibung dieser in Figur 6 abgebildeten Kamera ist folgende: Das Unterstück ist ein Brett von $^1/_2$ m zu 1,30 m. Vorn am Brett ist eine hervorstehende Wand mit Öffnung 8 × 8 cm, um abwechselnd die Bildhälften des Stereonegativs vorzuschieben. Die Kamera ist 13 × 18, während der Balg eine Länge von 1 m hat. Die 13 × 18 Linse arbeitet durch Abschrauben der Hinterlinse vergrößernd von 8 × 8 zu 13 × 18, in einer Entfernung von ungefähr 64 cm zwischen

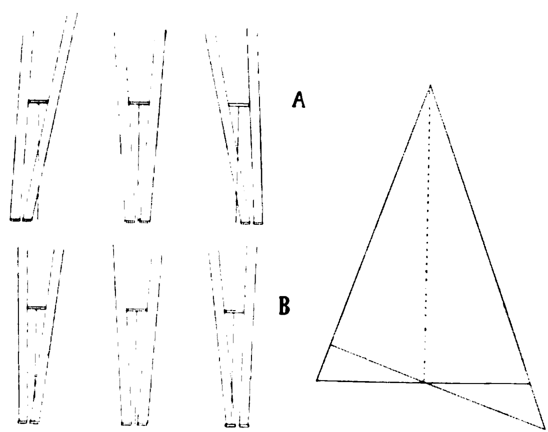
Raster und Objektiv. Das Hinterstück ist drehbar auf der Achse der photographischen Platte. Die Kassette ist folgendermaßen eingerichtet: Das Positiv-Raster ist in einer Kassette 13 × 18 ohne Zwischenwand angebracht. Auf dem Raster ist ein Kartonrändchen von genau 1 mm Dicke befestigt. Hierauf kommt eine an der Rückseite mit schwarzem Gummituch versehene Transparentplatte. Bevor man die Kassette schließt, schiebt man, um fest anzudrücken, rechts und links eine schwach gebogene Stahlfeder auf die Randseite der Platte (nicht in der Mitte, zur Verhütung des Durchbiegens der Platte). Die beiden Hälften des Stereonegativs werden nacheinander aufgenommen, und das Hinterstück der Kamera in obenerwähnter Weise gewendet. Die Expositionsdauer war ungefähr 25 Sek., mit einem Diaphragma von 11 mm Durchmesser. Nach der Entwicklung hat man sofort ein Positiv (Figur 5); auf dieses kommt ein Kartonrändchen von 1 mm und darauf befestigt man das Besich-



Figur 6.

tigungs-Positivraster. Beim Einstellen auf dem Mattglas kann man die Verschiebung des Stereonegativs zuvor derart regeln, daß zwei übereinstimmende Bildpunkte übereinanderfallen. Bei übereinstimmenden Bildpunkten auf dem Vordergrund wird alles was dahinter liegt zurückweichen. Bei übereinstimmenden Bildpunkten eines der hintersten Punkte eines Objekts, z. B. eines Buketts, wird alles was sich davor befindet, weit aus dem Parallax-Stereogramm nach vorn treten, was bei manchen Gegenständen eine sehr überraschende Wirkung gibt. Zur Rasterverfertigung noch folgendes. Das Negativraster druckt man auf eine an der Rückseite mit schwarzem Gummituch versehene Guilleminot-Transparentplatte. Zur Verhütung der Linienerweiterung durch seitlich einfallende Lichtstrahlen beleuchtet man 15 Sek. aus einer Entfernung von 2 m mittels einer Projektionslaterne mit Gasglühlicht. Man entwickelt in dem gewöhnlichen Hydrochinon-Entwickler, 6—7 Min., mit Hinzufügung einiger Tropfen Bromkalium. Das Linienbild erscheint bei der Entwicklung grau und ist schwer zu kontrollieren; es ist daher empfehlenswert mit der Uhr zu ent-

wickeln. Die große Länge des Kamera-Balges ist nötig aus folgenden Gründen. Die durch Reproduktion erhaltenen Parallax-Steros haben eine besondere Eigentümlichkeit beim Arbeiten mit kurzer Entfernung zwischen Objektiv und Platte. Man sieht z. B. das Bild zur Rechten en relief, zur Linken nicht. Durch Umschwenken erlangt man das umgekehrte Resultat. In der gewöhnlichen Weise gerade vor Augen gehalten wirkt nur das Zentrum plastisch, aber die Randteile nicht. Dieser Fehler verschwindet ganz beim Arbeiten in einer Entfernung von 52 cm zwischen Objektiv und Platte. Dies erklärt Figur 7. Das Dreieck zeigt, wie die Richtung der Licht-



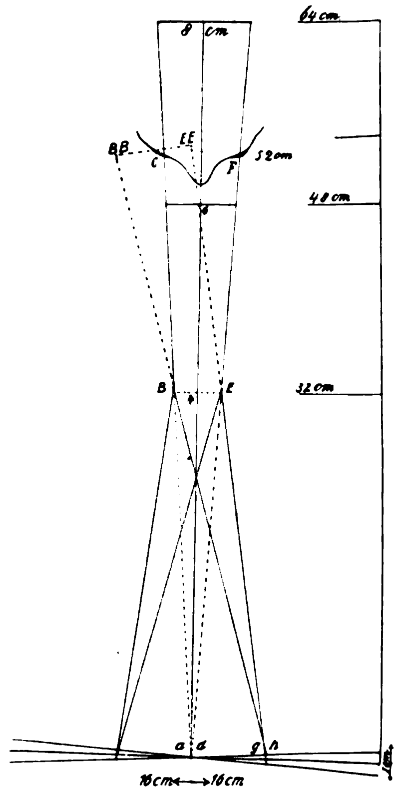
Figur 7.

strahlen sein wird bei einer Kamera mit drehbarem Hinterstück, mit kurzer Objektiventfernung. Je kürzer diese ist, um so schräger werden auch die Lichtstrahlen durch die Ränder des Linienrasters fallen. Die schräge Richtung der Lichtstrahlen hat zur Folge, daß, obgleich die Linienbilder sich gleichmäßig über die Platte verteilen, trotzdem eine Linienverschiebung stattfindet, nach dem Rande des Parallaxsteros hin, vom Zentrum aus in steigender arithmetischer Reihe. Bei einer Objektiventfernung von 64 cm beträgt die Verschiebung der Linienbilder auf 4 cm von der Mitte aus 1—16 mm und auf 8 cm 1—8 mm. Auf 4 cm liegen 4 × 40 schwarze Rasterlinien, und beträgt für jedes Linienbildchen die Verschiebung nach auswärts 1—16 × 1—160 = 1—2560 mm gleichmäßig vom Zentrum aus in steigender arithmetischer Reihe. Bei einer kürzeren Objektiventfernung, z. B. von 32 cm, wird die Linienverschiebung vom Zentrum aus bedeutend größer sein, was seine Ursache in der

viel schrägeren Richtung der Randstrahlen hat. Figur 7 gibt hiervon ein anschauliches Bild. System *A* zeigt die Richtung der Lichtstrahlen beim Arbeiten mit kurzer Objektiventfernung. Hinter jedem Rasterstrich bilden sich zwei Bildstreifen. Im Zentrum der Platte werden diese sich symmetrisch hinter dem Rasterstrich bilden. Am Rande sieht man die starke Verschiebung aus der Achse der Rasterlinie. System *B* zeigt die Richtung der Lichtstrahlen beim Arbeiten mit langer Brennpunktentfernung. Auch hier bilden sich die Bildstreifen im Zentrum der Parallax-Stereos symmetrisch hinter der Rasterlinie, die Linienverschiebung am Rande ist aber sehr gering. In der Verschiebung der Linienbilder nach dem Rande liegt die Ursache des früher beschriebenen Fehlers, daß nämlich nur das Zentrum des Parallaxbildes Plastik aufweist, während die Ränder nur durch Umschwenken das Relief zeigen. Oberflächlich betrachtet bietet die Verschiebung der Linien am Rande des Parallaxbildes keinerlei Schwierigkeiten. Man könnte annehmen, daß diese verschobenen Linien doch wieder mit den Gesichtspunkten korrespondieren, aus denen sie entstanden sind. Daß diese Auffassung unrichtig ist, ersehen wir aus Figur 8. Das Parallax-Stereogramm hat eine Breite von 13 cm. Durch Umschwenken auf 16 cm aus der Mitte, mit Abweichung von 1 cm, ist also bei 1 mm Entfernung zwischen Raster und Platte, die Verschiebung 1—16 mm, und nach beiden Seiten also 1—8 mm. Wenn man nun mit genau arbeitenden Dreiecken in voller Größe die Linienrichtungen zeichnet, kommen wir zu folgendem Resultat. Mit einer Entfernung von 32 cm zwischen Objektiv und Raster sehen wir, daß die Schwenkung den Erfolg hat, als ob die Lichtbündel ausgegangen seien von den Punkten *B* und *E*, also 4 cm auseinander. Genau in der Verlängerung durchgezogen ergeben die Dreiecke bei 48 cm Gesichtspunkte von 6 cm und bei 64 cm Gesichtspunkte von 8 cm gegenseitiger Entfernung. Da die Punkte, von denen die Lichtbündel ausgegangen sind, zu gleicher Zeit als Besichtigungspunkte betrachtet werden können, gelangen wir zur Schlußfolgerung, daß die Besichtigungsentfernung von $6^1/_2$ cm, also in einer Entfernung von 52 cm liegen muß.

Daß ein Parallax-Stereo aufgenommen mit einer Entfernung von 32 cm zwischen Objektiv und Platte den mehrerwähnten Fehler aufweist, daß es nur in der Mitte plastisch wirkt, wird nun deutlich durch die Figur 8. Wir können uns davon überzeugen, daß es für eine normale Augenentfernung von $6^1/_2$ cm keinen einzigen Besichtigungspunkt gibt um Parallax-Stereos (32 cm) sowohl am Rand

wie im Zentrum plastisch zu sehen. Nur für Augen, die nur 4 cm gegenseitige Entfernung haben, wären die Zentrumlinien und auch zugleich die verschobenen Randlinien sichtbar, und würden Parallax-Stereos keinen Fehler aufweisen. Daß für eine normale Augenentfernung von $6^1/_2$ cm nur die Zentrumlinien plastisch sichtbar sind, sehen wir aus der Linienzeichnung. Vorerst müssen wir also im



Figur 8.

Auge behalten, daß es zwei Besichtigungsentfernungen gibt, nämlich 32 cm für Augen mit geringer gegenseitiger Entfernung und 52 cm für normale Augen von $6^1/_2$ cm Abstand. Folgen wir nun der punktierten Linie aus dem Zentrum der Parallaxe, so sehen wir folgendes. Linie a korrespondiert symmetrisch mit Punkt *B* der abnormen und gleichzeitig mit Punkt *C* der normalen Augenentfernung. Linie *d*, ebenso mit *E* und *F*. Daraus folgt somit, daß die Zentrumlinien plastisch wirken werden, sowohl für normale Augenentfernung von $6^1/_2$ cm wie für abnorme von 4 cm, also für

Besichtigungsentfernungen von 32 und 52 cm. Folgen wir nun dem Laufe der Randstrahlen *g* und *h*, so sehen wir, daß diese mit den Punkten *BE* und *BB EE* korrespondieren. Letztere, $6\,^1/_2$ cm auseinander stehende Punkte liegen, außerhalb der normalen Besichtigungspunkte *CF*. Nun können wir uns auch unmittelbar eine anschauliche Vorstellung von dem eigentümlichen Fehler bilden.

Figur 8 zeigt uns deutlich, daß wir nur durch Umschwenken die Randlinien des Parallax-Stereogramms zu sehen bekommen, welche dann erst den plastischen Effekt aufweisen werden. Es versteht sich von selbst, daß wenn wir durch Reproduktion ein Parallax-Stereogramm verfertigen wollen, wir darauf achten müssen, daß die Entfernung zwischen Objektiv und Raster wenigstens 52 cm betragen muß. In dieser Hinsicht werden Zentrum sowohl als Randlinien mit der normalen Augenentfernung korrespondieren. Nun lehrt die Praxis, daß wir ohne Schwierigkeiten bis zu einer Entfernung von 64 cm arbeiten können. In so großer Entfernung ist die Linienverschiebung so gering, daß wir die Augenentfernung ein wenig vernachlässigen können, und die Rekonstruktion doch zustande kommt. In manchen Fällen kann es sich als wünschenswert erweisen, in größerer Entfernung als 52 cm zu arbeiten, z. B. wenn bei 52 cm die Vergrößerung noch nicht volle 13 × 18 beträgt. Unter den Parallax-Stereogrammen, die ich in Brüssel einsandte, befinden sich einige, die auf dem Wege der Reproduktion verfertigt sind.

Das von mir angewandte Reproduktions-Parallax-Verfahren wurde von Herrn van Waegeningh zur Anfertigung von Autochrom-Parallaxen in Anwendung gebracht. Ich selbst habe ebenfalls mit Vorliebe Autochrom-Parallaxe angefertigt, deren Beschreibung ich folgen lasse. Figur 4 erklärt, daß bei der angegebenen Wendung und einer Entfernung von 1 mm zwischen Raster und Platte die schattenartige Verschiebung vom Rasterstrich auf der Platte 1—8 mm beträgt. Bei derselben Wendung und größerer Distanz zwischen Raster und Platte wird die Schattenverschiebung des Rasterstriches entsprechend stärker sein. Zur Erzielung einer Einteilung von 1 mm der Platte in gleiche Achtel muß die Wendung also entsprechend reduziert werden. Wegen der Beleuchtung der Autochromplatte durch die Glasseite und der größeren Distanz zwischen Raster und Platte, in diesem Falle zwischen Raster und Autochromemulsion, messe man genau die Dicke der Autochromplatte. Dieses läßt sich in der Dunkelkammer nur schwierig aus-

führen. Die Dicke der Platte berechne ich auf annähernd $1\,^1/_2$ mm. Die modifizierte Wendung läßt sich aus Figur 4 erklären. In diesem Falle ist also $b = 960$ mm, $d = 80$ mm, also $c = 1\,^1/_2$ mm $\sin \varphi \frac{d}{b}$. Die Wendung ist $1:24$. Am Ende des Bügels also $\frac{160}{24}$ mm $= 6\,^2/_3$ mm. Bei Kürzung der Objektivdistanz b wird d entsprechend gekürzt, weil der Winkel Figur 8 C ad F bei jeder Objektivdistanz derselbe bleibt. Die beiden Autochrombildhälften werden vorn in die Reproduktions-Parallax-Kamera geschoben. Das Stereo-Klischee ist in gewöhnlicher Weise in Positivfarben angefertigt. Am Objektiv wird das übliche Gelbfilter angebracht. Die Exposition für jede Bildfläche war das 60 fache der bei gewöhnlichen Reproduktions-Parallax-Stereos nötige, also 25 Minuten. Die bekannte vereinfachte Entwicklung der Platte bewährte sich als sehr empfehlenswert. Das Besichtigungsraster befestigt man auf der Glasseite der Autochromplatte. Während bei den gewöhnlichen Reproduktions-Parallax-Stereos Besichtigungspunkte für normale Augendistanz in einer Entfernung von 52 cm liegen (Figur 8), wird der geringeren Wendung wegen bei der Autochrom-Parallaxe der Augenort entsprechend weiter bis ungefähr 64 cm liegen.

Amsterdam, Mai 1910.

Eingegangen am 7. Mai 1910.

Über den lichtelektrischen Effekt an Uranylsalzzellen.

Von

Alexander Samsonow.

Mit 4 Figuren.

In einer Arbeit „Über ein Modell der Kohlensäureassimilation“[1]) berichtet Baur über einen lichtelektrischen Effekt an Uransalzlösungen. Wenn wir in zwei Glaströge, die miteinander durch einen Heber verbunden sind, je eine Platindrahtnetzelektrode einsetzen, die eine verdunkeln und die andere belichten, so wird die belichtete Elektrode zur Anode. Baur nimmt an, daß wir nun eine Oxydations-Reduktionskette vor uns haben, die dadurch zustande gekommen ist, daß eine der Ionengattungen durch Absorption der Lichtenergie auf ein höheres chemisches Potential gebracht worden ist. Wenn das die Uranylionen wären, so würden wir notwendigerweise die belichtete Elektrode als Kathode haben, denn durch Erhöhen ihres chemischen Potentials würden die Uranylionen zu einem stärkeren

Oxydationsmittel werden. Da das nicht der Fall ist, nimmt Baur an, daß es vornehmlich die Uranoionen sind, die den Potentialhub verursachen. Durch Aufnahme eines Lichtinhaltes werden die Uranoionen zu einem stärkeren Reduktionsmittel und die belichtete Elektrode wird zur Anode.

Inzwischen ist eine Arbeit von Luther und Michie[2]) erschienen, die berichtet, daß die Verfasser unabhängig von Baur, den Photoeffekt suchten, zur Erklärung gewisser Unregelmäßigkeiten bei ihren Messungsergebnissen über Uranouranylpotentiale, aber vergebens.

In demselben Jahre (1908) erschien die Arbeit von Goldmann[3]) über den lichtelektrischen Effekt an Farbstoffzellen. Goldmann sieht die Erscheinung als eine Art Hallwachs-Effekt an. Charakteristisch ist unter anderem, daß bei solchen Zellen nicht die elektromotorische Kraft, sondern die Stromstärke, bei sonst gleichen Umständen, konstant ist.

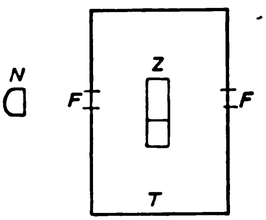
Der Umstand, daß sowohl die Goldmannschen Farbstoffe (außer einem, bei welchem die Fluoreszenz in einem unerforschten Gebiete liegen könnte), ebenso wie Uranylsalze fluoreszieren, der Widerspruch mit den Ergebnissen von Luther und Michie, die Tatsache schließlich, daß bei den vielen lichtempfindlichen Salzlösungen keine Potentialverschiebung dieser Ordnung nachgewiesen werden konnte, führte mich auf den Gedanken, daß die Baursche Theorie vielleicht nicht zutreffend ist. Ein experimenteller Beweis, daß es wirklich die Uranoionen sind, die den Effekt hervorrufen, ist von Baur nicht durchgeführt worden. Die neuerschienenen Arbeiten von Baur[4]) und Titlestad,[5]) die den Gegenstand ausführlich behandeln, heben diesen Zweifel nicht auf. Das gibt mir Anlaß zu dieser Mitteilung, in welcher ich meine bisherigen Ergebnisse auf dem Gebiete veröffentliche.

Ich begann damit, den Baurschen Versuch zu reproduzieren. Das gelang mir mit der in Figur 1 gezeichneten Anordnung, nur waren die einzelnen Potentiale nicht genau mit dem Kapillarelektrometer zu messen. Deshalb wurde zu einem Spiegelgalvanometer gegriffen. Die Empfindlichkeit der Anordnung war 1 mm Skala = $0{,}5 \cdot 10^{-10}$ Amp.

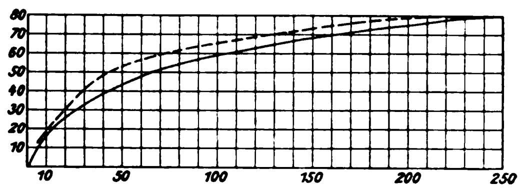
Da Baur annimmt, daß das Lichtpotential lediglich von den Uranoionen herrührt, so habe ich versucht, den Effekt an Uranolösungen zu erhalten. Ca. 0,1-n Uranosulfat gab keinen Potentialhub, obwohl 0,1-n Uranyllösungen ein erhebliches und sogar 0,01-n

ein merkliches Lichtpotential zeigen. Nun wurde mit $^1/_1$-n Uranyllösungen experimentiert. Der Strom wurde nur zur Messung geschlossen. Längerer Stromschluß verursachte eine Polarisation der Zelle, der zur Messung nötige kurzdauernde Schluß schien keine erheblichen Folgen zu haben. Die platinierten Drahtnetzelektroden waren sorgfältig eingestellt und nur die Zellen verwertet, die nach einem Offenstehen von $^1/_2$—1 Stunde keine merkliche Potentialdifferenz zeigten.

Der Gang des Anklingens ist aus der Figur 2 zu ersehen. Ein Abklingen war nur dann zu erhalten, wenn nicht lange Zeit belichtet wurde, ein Maximum war nicht erreicht, war aber überhaupt nicht zu erreichen. Nach längerem Belichten war kein Abklingen im Dunkeln wahrzunehmen. Baur erhielt Ähnliches bei der



Figur 1.



Figur 2.
Uranylsulfat $^1/_1$ N.

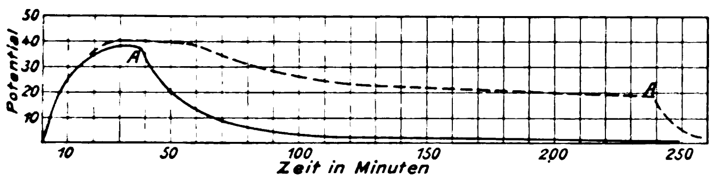
Acetatlösung, wo die Zelle nicht zum Nullwert zurückging, wenn einmal Gasentwicklung eingetreten war. Es lag die Vermutung nahe, daß sich hier auch eine Substanz ausscheidet, die den Lichteffekt begleitet. Schließlich rührt die ganze Potentialdifferenz von dieser Substanzabscheidung her, und die Zelle wird nicht abklingungsfähig.

Es wurde nun versucht, festzustellen, ob es die Flüssigkeit selbst ist, die auf ein höheres chemisches Potential gebracht worden ist. Der Versuch war so geleitet, daß nach längerem Belichten die Elektroden herausgenommen und neue in dunkler Lösung sorgfältig eingestellte sofort nach dem Verdunkeln der Zelle eingeschoben wurden. Weder in der ersten, wenn die Zelle noch abklingungsfähig war, noch in der letzten Periode, konnte ein Potentialhub nachgewiesen werden, obwohl das Abklingen sehr langsam ist.

Dann wurde zu platinierten Glaselektroden gegriffen, die es vielleicht gestatten konnten, die Adsorption eines Reaktionsproduktes zu vermeiden. Es wurden in einen größeren Spiegelglastrog zwei

Glaselektroden — Spiegel nach außen — derart eingesetzt, daß sich zwischen der Wand und dem Platinspiegel eine kapillare Flüssigkeitsschicht bildete. Auf den Trog wurde ein Blatt schwarzes und dann ein weißes Papier aufgeklebt, mit einem Ausschnitt für die zu belichtende Elektrode. Die Elektroden selbst ließen sich in der Lösung sehr rasch einstellen und zeigten kaum einen Gang bei Öffnung des Stromes, wie es oft die Drahtnetzelektroden taten. In diesem Falle wurde nicht im Thermostat experimentiert, sondern die Wärmestrahlen durch einen mit Wasser gefüllten Trog abgeschirmt. Die Temperatur blieb in der Zelle auf 1 Grad konstant.

Der Versuch berechtigte meine Erwartungen insofern, als ich in relativ kurzer Zeit ein Maximum erhielt (Figur 3). Aber noch



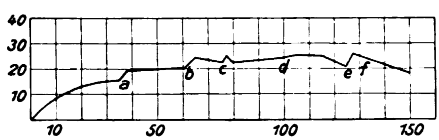
Figur 3. Uranylsulfat $^1/_1$ N. 1 mm = 0,0007 V. A = Verdunkelung.

mehr: Ich beobachtete ein scharfes Abklingen im Licht selbst. Wie die Kurve 2a zeigt, ist das Abklingen im Licht am Anfang sehr groß, nur später verläuft die Abklingungskurve fast asymptotisch zu einer Parallelen der Abszissenachse. Wenn nun Verdunkelung eintritt, so sinkt das Potential erst sehr schnell, dann langsamer und kommt auf Null in 3 bis 4 Stunden, auch in offener Kette.

Was auch der Grund des lichtelektrischen Potentials sein mag — es ist klar, daß, wenn eine Erhöhung des chemischen Potentials eines Bestandteils der Lösung seine Ursache ist, das gemessene Potential sinken muß beim Beimengen „dunkler Lösung". Es wurde ein größerer Spiegelglaswürfel genommen (7 × 7 × 7) und eine Spiegelelektrode — Platin nach innen — an die Wand gebracht; die andere Elektrode wurde in einem mit Heber versehenen Gefaß eingetaucht und mit Stanniol verdunkelt. Es tauchte ein Glasstab in die Lösung. Bei leisem Umrühren mit dem Glasstabe trat im Dunkeln keine Potentialänderung ein. Nach dem oben Gesagten würde man ein Sinken des Lichtpotentials beim Rühren erwarten müssen. Es ist ja klar, daß das Lichtfeld an der Elektrode am starksten ist, und daß, wenn das chemische Potential der Substanz sich im Lichte ändert, dieses notwendigerweise am stärksten an der Elektrode geschehen muß; beim Durchmischen der Lösung käme

zur Elektrode eine Substanz von niedrigerem Potential und die Potentialdifferenz würde sinken müssen. Dasselbe würde übrigens geschehen, wenn wir vor einem Diffusionspotential ständen. Nun zeigt der Versuch ein Ansteigen, und zwar so, daß im ersten Moment das Potential sich nicht ändert, aber in ein paar Minuten zu einem neuen Maximum gelangt (Figur 4). Versuche in größerem Maßstabe sind auf diesem Wege wegen experimenteller Schwierigkeiten noch nicht ausgeführt worden.

Wenn wir das bisher Gesagte ins Auge fassen, so sehen wir, daß wir es kaum mit einem Ansteigen des chemischen Potentials im Lichtfelde zu tun haben. Wie groß auch beim Elektrodenwechsel die mitgeführte „dunkle" Schicht ist, die Abklingungsgeschwindigkeit ist so klein, daß sie kaum imstande scheint, jeglichen Effekt zu



Figur 4. Uranylsulfat $^1/_1$ N. *a, b, c, d, e* = Rührung. *f* = Verdunkelung.

verhindern. Für diesen und für den Rührversuch könnte auch als Vergleich das schnelle Reagieren des Potentials bei Beimengung fremder Substanzen in den gewöhnlichen Oxydationszellen dienen.

Meines Erachtens haben wir in diesem Fall einen Aufladungsprozeß vor uns. Die vom Lichte getroffenen Molekeln ändern sich insofern, daß die Elektronen ihre Schwingungsenergie vermehren, was die Fluoreszenz hervorruft. Einige Elektronen werden aus der Molekel ausgeschleudert, was auch eine Art Fluoreszenz ist. Die negativen Elektronen könnten eventuell unmittelbar durch Platin adsorbiert werden, oder es lagern sich an die negativen Elektronen Molekelgruppen an, die zur Adsorption gelangen. Die Ermüdung wäre dann so zu erklären, daß es in der Nähe der Elektrode nur eine endliche Anzahl von Molekeln, die Elektronen auszusenden vermögen, gäbe. Das Rühren würde die Ermüdung beseitigen, was auch in der Tat beobachtet wurde (Figur 4). Ob wir hier eine tiefere Analogie mit den Goldmannschen Farbstoffzellen haben, sollen Messungen über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für diese Ströme feststellen.

Nebenbei sei erwähnt, daß wir vergebens nach Wasserstoff[1]) und überhaupt Gasausscheidung beim Belichten suchten. Vielmehr

bildete sich in Uranylacetatlösungen bloß ein braunrosa Niederschlag, wie bei Bach und Euler.[6, 7])

Uranylsalze scheiden Jod aus Jodkalium aus, wie schon Luther und Michie angeben. Beim Belichten vergrößert sich diese Ausscheidung in großem Maße. Wir könnten hier vor einer katalytischen Lichtwirkung stehen, und wäre die Jodausscheidung der Einwirkung von naszierendem Sauerstoff zuzuschreiben.

Zum Schluß möchte ich auf die Stellen der Titlestadschen Arbeit hindeuten, die meines Erachtens gegen die Baursche Erklärung sprechen. Wesentlich ist es, daß bei Baur nicht die U^{VI}-, sondern vornehmlich die U^{IV}-Ionen lichtempfindlich sein sollen. Nun teilt Titlestad mit, daß bei uranoreichen Lösungen weder richtige Abklingungskurven, noch übereinstimmende Resultate zu erhalten waren. Dieses wäre vielleicht auf kleine und wechselnde Konzentration des allein empfindlichen Uranyls zurückzuführen. Baur und Titlestad nehmen hier eine „Positivierungserscheinung“ an.*)

Titlestad gibt an, daß in reinen Uranylsalzlösungen der Verlauf der Erscheinung ein anderer ist, als in Urano-Uranyllösungen. Dem fortdauernden Ansteigen des Potentials ist die Anklingungskurve unserer Figur ähnlich; man sehe dazu oben S. 14. Es sei noch erwähnt, daß Titlestad keinen Versuch mit Urano-Uranylgemischen bei längerer Belichtungsdauer angibt.

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß Titlestad das Maximum der Wirkung nicht im Bereiche der maximalen Spektralabsorption der Uranoverbindung fand. Von vornherein wäre nichts dagegen einzuwenden; bemerkenswert ist es aber, daß die Maximalwirkung mit der maximalen selektiven Absorption der Uranyllösung zusammenfallt, was aus der Figur 15 der Titlestadschen Arbeit zu ersehen ist. Übrigens fand Goldmann bei seinen Versuchen, daß beide Maxima nahezu zusammenfallen.

Die Photoketten sind schon an verschiedenen Beispielen mehrfach untersucht worden. Einige, wie Baur und Wildermann,[8]) sehen in deren Messung ein Mittel zur Auswertung der Änderung des chemischen Potentials im Lichte. Andere haben, wie Luggin,[9]) durch die Messung des lichtelektrischen Stroms die Menge der im Lichte zersetzten Substanz gemessen. Schließlich andere, wie Goldmann und zum Teil auch Scholl,[10]) standen vor der Notwendigkeit, eine Elektronenbildung anzunehmen, durch die eventuell die

*) Siehe [4]) und [5]), Seite 334 und 287.

Elektrode geladen wird (Goldmann), oder durch die eine Diffusionskette entsteht (Scholl). Von vornherein hätten wir nichts gegen die Möglichkeit einer Photo-Voltakette einzuwenden, ja sie muß zustande kommen, wenn wir eine Verschiebung des Gleichgewichts im Lichtfelde beobachten, und die betreffende Reaktion elektromotorisch wirksam sein kann. Aber wir müssen immer darauf achten, daß die gemessene Potentialdifferenz das richtige Zeichen hat, was in dem Falle der Urano-Uranylzelle nicht der Fall zu sein scheint. Auch könnte man nichts gegen eine Aufladung durch frei gewordene Elektronen einwenden; abgesehen von der Möglichkeit, daß die den Elektronen zuerteilte Geschwindigkeit selbst zur Aufladung der Elektrode führen könnte, wäre es möglich, daß hier die verschiedensten Adsorptionsphänomene mitspielten, deren Mechanismus überhaupt noch nicht näher bekannt ist.

Zum Schlusse erkennen wir die Notwendigkeit einer möglichst vielseitigen Erforschung der Photoketten schon daraus, daß bei der Ausbildung einer Potentialdifferenz diese verschiedenen Effekte in derselben Lösung mitwirken können. Was aber die Uranylkette anbetrifft, so denken wir ihre Lichtempfindlichkeit hauptsächlich dem lichtelektrischen Effekt zuschreiben zu müssen.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut,
April 1910.

Literatur.

1) E. Baur, Über ein Modell der Kohlensäure-Assimilation. Z. f. Ph. Ch. **63.** 683. 1908.

2) Luther und Michie. Z. f. E. **14.** 828.

3) Alexander Goldmann. A. d. Ph. (4) **27.** 494. 1908.

4) E. Baur, Bemerkungen zu den Abhandlungen von Titlestad und Schoper. Z. f. Ph. Ch. **72.** 323. 1910.

5) Nicolay Titlestad, Photo-Voltaketten mit Urano-Uranylsulfat. Z. f. Ph. Ch. **72.** 1910.

6) A. Bach, Contributions a l'étude des phénoménes chimiques de l'assimilation de l'acide carbonique par les plantes à chlorophylle. C. r. **116.** 1145. 1893.

7) H. Euler, Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge I. B. B. **37.** 3411. 1904.

8) Meyer Wildermann, Über chemische Dynamik und Statik unter dem Einfluß des Lichtes. Z. f. Ph. Ch. **42.** 257. 1903 (siehe auch Z. f. Ph. Ch. **52, 59, 60**).

9) H. Luggin, Über die photoelektrischen Erscheinungen und den photographischen Prozeß. Z. f. Ph. Ch. **23.** 577. 1897.

10) H. Scholl, Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber. A. d. Ph. (4) **16.** 193 u. 417. 1905.

Das Intensitätsminimum der Cyanbandengruppe λ 3883,558.

Von

J. W. Haferkamp.

Mit 3 Figuren.

Bald nach der Entdeckung der Spektralanalyse erkannte Kirchhoff den großen Einfluß, den die äußeren Bedingungen eines Linienspektrums auf seinen Charakter ausüben.[1]) Jahrzehntelang fand man nur bei Linienspektren solche Beziehungen, bei den Bandenspektren schienen die Verhältnisse ganz anders zu liegen. Und doch besteht auch hier, wenigstens bei einigen, ein gewisser Zusammenhang zwischen Aussehen des Spektrums und äußeren Bedingungen, den beim Stickstoffbandenspektrum zuerst Hagenbach und Konen erkannt haben.[2])

Das schönste Beispiel für die Abhängigkeit des Aussehens eines Bandenspektrums von äußeren Bedingungen bietet die dritte Cyanbandengruppe (λ 3883,558). Vergleicht man das Atmosphärendruckspektrum vom Cyan mit seinem bei etwa 3 mm Druck hergestellten Spektrum, so sieht man schon mit bloßem Auge, daß bei letzterem im Gegensatze zum ersteren in der Nähe der zweiten Kante die Intensität abnimmt, ein Minimum erreicht und dann wieder zunimmt. Die erste Notiz über dieses „Intensitätsminimum" finden wir bei Deslandres.[3]) Er schreibt: „La bande ultraviolette λ 3884 du cyanogène, qui est la plus forte du spectre, et la suivante λ 387 offrent dans leur intervalle une diminution brusque de lumière, qui se présente seulement dans l'illumination électrique du gaz aux basses pressions et n'apparaît pas aussi tranchée dans la combustion du gaz cyanogène et dans l'arc électrique."

Später hat dann Deslandres den Einfluß des Druckes beim Spektrum des Stickstoffs[4]) und der Kohle[5]) studiert und ähnliche Unterschiede im Intensitätsverlauf zwischen den bei Atmosphärendruck und vermindertem Druck entworfenen Spektren gefunden. Nach Hagenbach wird bei den Kohle- und Cyanbanden die Intensitat auch durch eine Erhöhung über Atmosphärendruck hinaus beeinflußt.[6])

In dem Druck ist also durch die Versuche von Deslandres, Hagenbach und Konen ein wichtiges Variationsmittel der Bandenspektren entdeckt worden. Die genannten Forscher haben aber

nur ganz allgemein den Einfluß des Druckes auf das Aussehen des Spektrums konstatiert. Es handelt sich um Intensitätsänderungen einzelner Serien oder ganzer Banden. Intensitätsmessungen dagegen liegen noch nicht vor. Einer Anregung des Herrn Professor Dr. Kayser folgend, habe ich es unternommen, das „Intensitätsminimum" der Cyanbandengruppe λ 3883,558 bei den verschiedensten Drucken im Geißlerrohr zu untersuchen, die Intensitäten der einzelnen Serien in allen Fällen abzuschätzen und graphisch aufzutragen.

Aber wenn auch mit steigenden Drucken die Intensität der Serien oder Banden zu- oder abnimmt, so ist damit noch nicht erwiesen, daß der Druck wirklich die Ursache der Intensitätsänderung ist. Die Variation des Druckes hat Änderungen von anderen wichtigen Bedingungen des Spektrums im Gefolge. Mit dem Drucke ändern sich nämlich Temperatur, Dichte des Gases, Widerstand, Entladungsart usw. Die Frage nach der wirklichen Ursache ist von der allergrößten Wichtigkeit. Die Antwort würde uns einen tiefen Einblick in die intimsten Vorgänge bei den Molekel- und Atomschwingungen, bezw. den Elektronenschwingungen gestatten. Der Lösung des Problems stehen gegenwärtig noch große Schwierigkeiten im Wege. Vorbereitet werden aber könnte sie durch Versuche, das bei Verminderung des Drucks entstehende „Intensitätsminimum" durch Änderung anderer Bedingungen wieder fortzuschaffen. Der Aufsuchung solcher Bedingungen war der zweite Teil meiner Arbeit gewidmet.

Die Versuche wurden im Jahre 1906 im physikalischen Institut der Universität Bonn angestellt. Nach Vollendung des experimentellen Teiles der Arbeit wurde ich leider durch Krankheit genötigt, das Studium für zwei Jahre zu unterbrechen.

Versuchsanordnung.

I.

Als Lichtquelle für das Atmosphärendruckspektrum des Cyans diente mir der Kohlebogen, dessen Spektrum nämlich neben den Kohle- auch immer die Cyanbanden aufweist. Um das Spektrum des unter vermindertem Drucke stehenden Cyangases zu erhalten, wurde es durch elektrische Entladung im Geißlerrohr zum Leuchten gebracht. Die Form des Rohres wich von der üblichen ab. Die Kapillare war etwa 10 cm lang und besaß einen Durchmesser von

1 mm. Von den beiden weiteren Teilen, in denen sich die Elektroden befanden, stand der eine senkrecht zur Kapillare, der andere bildete ihre Verlängerung. Das Geißlerrohr wurde mit einer Quecksilberluftpumpe evakuiert. Diese war mit drei Schliffen versehen. Ein Schliff stand durch eine Glasröhre mit einer aus schwer schmelzbarem Glas hergestellten Kugel, die zur Hälfte mit Cyanquecksilber gefüllt wurde, in Verbindung. Der zweite Schliff wurde an das Geißlerrohr geschmolzen.

Das Rohr wurde solange evakuiert, bis Kathodenstrahlen auftraten. Dann wurde es erhitzt, um die Glaswände von der Luft zu befreien, hierauf weiter evakuiert und wieder erhitzt. Das geschah so oft, bis die Verdünnung so weit getrieben war, daß der Strom nicht mehr durchging. Zwischendurch war auch die Stromrichtung mehrere Male umgekehrt worden. Mit einem Bunsenbrenner wurde nun die Glaskugel bis zum Glühen erhitzt. Infolgedessen zerfiel das Salz in seine Bestandteile [$Hg(CN)_2 = (CN)_2 + Hg$]. Das Rohr wurde wieder ausgepumpt, erhitzt und mit Cyangas gefüllt, von dem durch Pumpen soviel entfernt wurde, daß noch ein Druck von 3 mm vorhanden war. Ich glaubte annehmen zu dürfen, auf diese Weise ein reines Cyanbandenspektrum erhalten zu können. Das Spektrum wies aber auch Stickstoffbanden auf. Meine Vermutung, daß diese nicht von einer Verunreinigung des Cyans mit Stickstoff herrühren könnten, sondern daß durch den elektrischen Strom das Cyangas zerlegt werde, wurde bestätigt, als ich bei höheren Drucken Aufnahmen machen wollte. Bei einem Druck von etwa 9 mm begann eine sehr lebhafte Zersetzung des Cyans. Der Kohlenstoff schlug sich auf der Röhrenwand nieder. Nach einigen Sekunden war die ganze Röhre schwarz angelaufen, so daß keine Lichtstrahlen mehr aus dem Innern austreten konnten. Nach mehrmaligem Erhitzen wies auch die Glaskugel beträchtliche Mengen von Kohlenstoff auf.

Dieser Weg war also nicht gangbar, reines Cyangas eignete sich nicht zur Füllung des Geißlerrohres. Ich mußte ein anderes Gas benutzen, das Cyan als Verunreinigung enthält. Hagenbach und Konen fanden im Geißlerrohrspektrum des Kohlenoxyds auch die Cyanbanden.[7]) Dieser Umstand bewog mich, ebenfalls Kohlenoxyd anzuwenden.

Um CO zu erhalten, erhitzte ich in einer Kochflasche einen Teil gelbes Blutlaugensalz mit 8—10 Teilen Schwefelsäurehydrat. Zur Absorption der hierbei zunächst entweichenden Kohlensäure

wurde das sich entwickelnde Gas durch Natronlauge und dann, damit es aufgefangen werden konnte, durch einen jederseits mit einem Glashahn versehenen Kolben geleitet. Die Bildung des Kohlenoxyds geht dabei in folgender Weise vor sich: $FeC_6N_6K_4 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 6CO + 2K_2SO_4 + FeSO_4 + [SO_4(NH_4)_2]$.

Der günstigste Zeitpunkt zum Schließen der Hähne mußte empirisch bestimmt werden. Wurde das Gas nach kurzer Entwicklungszeit aufgefangen, so dominierten im Spektrum die Stickstoffbanden, die Cyanbanden waren stark geschwächt, deutlich waren nur ihre Kanten zu sehen. Wartete ich längere Zeit, bevor ich die Hähne schloß, so konnte leicht der Fall eintreten, daß nicht bloß die Stickstoffbanden, was an sich ja sehr erstrebenswert war, sondern auch die Cyanbanden ganz fehlten. Der mit Kohlenoxyd gefüllte Kolben wurde dann an den einen Schliff der Luftpumpe geschmolzen. Die Evakuierung der Geißlerröhre fand in der oben beschriebenen Weise statt. Durch Öffnen des Hahnes wurde Kohlenoxyd aus dem Kolben bis zum jeweilig gewünschten Druck in das Geißlerrohr eingeführt. Dieses wurde entweder abgeschmolzen oder blieb, damit der Druck während der Dauer einer Aufnahme konstant gehalten werden konnte, mit der Luftpumpe in Verbindung.

Die Spektren wurden von einem Rowlandschen Konkavgitter mit einem Krümmungsradius von 6,6 m und 16000 Linien pro inch entworfen. Bei dieser Dispersion kommen auf 3,91 mm der Platte 10 Å.-E. Das Gitter ist nach der von Abney vorgeschlagenen Art aufgestellt.[8]) Kamera und Gitter stehen fest. Der Spalt, auf den das Licht mittels einer Quarzlinse geworfen wird, ist auf einer halbkreisförmigen Schiene verschiebbar. Photographiert wurde auf Schleußnerplatten; als Entwickler diente Glyzin; fixiert wurde mit unterschwefligsaurem Natron. Die Expositionszeit schwankte zwischen einer Viertelstunde und mehreren Stunden. Sie richtete sich nach der Helligkeit des im Geißlerrohr leuchtenden Gases. Diese ist von dem Drucke und der Größe des Induktoriums abhängig. Für Kohlenoxyd liegt das Maximum der Helligkeit bei einem Drucke von etwa 3 mm.

Das Spektrum wurde photographiert bei Drucken von 3, 4, 10, 25 und 50 mm. Alle meine Versuche, bei noch höheren Drucken als 50 mm, etwa bei 80 und 100 mm, Aufnahmen zu erlangen, sind gescheitert. Gelangte ein kleineres oder mittleres Induktorium zur Anwendung, so ging bei diesen Drucken infolge des großen Widerstandes der Strom entweder gar nicht mehr durch

oder das Gas leuchtete nur so gering, daß an eine Aufnahme nicht zu denken war. Benutzte ich dagegen einen großen Induktor, der Funken von 1 m Länge gab, so wurde die Temperatur derart gesteigert, daß die wagerecht liegende Elektrode weich wurde, sich krümmte und durch ihre Berührung die Glasröhre zum Springen brachte. Die bei meinen ersten Versuchen benutzte Röhrenform erwies sich hier als unbrauchbar. Bei den späteren Experimenten gebrauchte ich deshalb Geißlerröhren, deren weitere Teile parallel waren. Sie wurden so aufgestellt, daß die Elektroden herabhingen. Aber sie bogen sich auch jetzt noch leicht zur Seite. Um diesen Übelstand zu beseitigen, brachte ich die Elektroden in Form von Spiralen an. Dadurch wurde eine allzustarke Erhitzung der Elektroden vermieden. Aber auch mit diesen Verbesserungen kam ich nicht zum Ziel. Wenn der Strom kurze Zeit durchgegangen war, sprang die Röhre regelmäßig. Nach vielen ergebnislosen Versuchen habe ich dann den Plan, bei 80 und 100 mm Photographien des Spektrums herzustellen, aufgegeben.

Als Stromquelle benutzte ich drei Induktorien von 25, 40 und 100 cm Funkenlänge. Die beiden ersten besaßen einen Wagnerschen Unterbrecher und wurden mit Gleichstrom gespeist. Der schon erwähnte große Induktor erhielt Strom von einer Wechselstrommaschine.

Struktur der dritten Cyanbandengruppe.

Das Spektrum des Cyans weist vier Bandengruppen auf. Jede setzt sich aus mehreren nach Violett hin abschattierten Banden zusammen. Über die Struktur der hier in Betracht kommenden dritten Gruppe ist Folgendes zu sagen: Sie besitzt vier Banden, deren Köpfe oder Kanten, in Ångström-Einheiten gemessen, die Wellenlängen 3883,558, 3871,526, 3861,846 und 3854,849 haben.[9]) Eine jede Bande besteht aus einer oder mehreren Serien von Linien, deren Abstände mit der Entfernung von der Kante bis zu einem bestimmten Punkte wachsen, dann entsprechend der Thieleschen Hypothese,[10]) die nach den Untersuchungen Jungbluths richtig zu sein scheint, wieder abnehmen, so daß die Serien mit einem Schwanze endigen. Jede folgende Bande fügt zu den Serien der vorhergehenden neue hinzu, so daß das Bild immer verwickelter wird, je weiter wir uns von der ersten Kante entfernen. Es wird immer schwieriger, in diesem Linienmeer die einzelnen Serien zu

verfolgen. Das „Intensitätsminimum“ tritt in der ersten Bande, die sich aus drei Serien zusammensetzt, auf. Die eine Serie besteht aus starken Einzellinien, die andere aus Doppellinien, die im Anfange näher zusammen liegen als im weiteren Verlauf. Die dritte Serie ist äußerst schwach und nur stellenweise zu sehen. Da sie ohne Einfluß auf das Aussehen der Bande ist, habe ich mich nicht weiter mit ihr beschäftigt. Wie bei anderen Banden, so z. B. der Kohlebandengruppe λ 5165,[11]) liegen auch hier die Köpfe der Serien nicht auf- sondern nebeneinander. Als Kante der Bande wird der Kopf der Einzellinienserie angesehen. Sie ist also die Hauptserie der Bande und daher immer gemessen worden. Die Doppellinienserie beginnt in einiger Entfernung vor dem eben definierten Bandenkopf.

Was das Verhältnis der Intensitäten der beiden Serien beim Atmosphärendruck im allgemeinen betrifft, so ist die Doppellinienserie im Anfange die stärkere. Hinter der zweiten Kante verhält es sich umgekehrt, hier hat die Hauptserie die bei weitem größere Helligkeit.

Wo ich im folgenden die Wellenlängen von Linien angebe, bediene ich mich der Jungbluthschen Zahlen. Ferner bezeichne ich die Linien der Hauptserie, vom Kopfe ausgehend, der Reihe nach mit 1, 2, 3 . . . . usw. und setze der Kürze halber überall da, wo kein Mißverständnis eintreten kann, statt der Wellenlänge einer Linie die ihr beigelegte Zahl. Die Doppellinien erhalten dieselben Ziffern wie die ihnen unmittelbar folgenden Linien der Hauptserie. Meine Untersuchungen erstrecken sich auf den Teil der Bande, der zwischen dem Kopf und der 70. Linie der Hauptserie liegt. Die Wellenlängen der ersten 70 Linien dieser Serie sind in der Tabelle auf der nächsten Seite angegeben.

Meßmethode.

Bevor ich zur Schilderung des Intensitätsverlaufs in den einzelnen Serien bei den verschiedenen Drucken übergehe, muß ich einige Bemerkungen über die Zuverlässigkeit meiner Resultate und die Art der Intensitätsschätzungen vorausschicken. Da die absolute Messung von Lichtintensitäten noch unmöglich ist, so war ich gezwungen, mit dem Auge qualitative Bestimmungen der Intensitäten vorzunehmen. Dadurch kommt aber eine Fehlerquelle in die Rechnung. Bei dem Vergleich von Intensitäten verschiedener Linien

Tabelle.

Linie	Wellenlänge	Linie	Wellenlänge	Linie	Wellenlänge
1	3883,558	23	3876,459	48	3856,788
—	—	24	75,913	49	55,756
—	—	25	—	50	54,691
—	—	26	74,752	51	53,623
2	246	27	137	52	52,527
3	136	28	73,507	53	51,421
4	82,999	29	72,871	54	50,294
5	850	30	182	55	49,144
6	646	31	71,526	56	47,970
7	444	32	70,801	57	46,786
8	228	33	059	58	45,576
9	011	34	69,313	59	44,362
10	81,734	35	68,542	60	43,121
11	456	36	67,745	61	41,861
12	149	37	66,942	62	40,586
13	80,809	38	118	63	39,299
14	470	39	65,282	64	37,988
15	106	40	64,428	65	36,645
16	79,727	41	63,524	66	35,306
17	330	42	62,624	67	33,949
18	78,903	43	61,691	68	32,571
19	455	44	60,753	69	31,170
20	77,984	45	59,797	70	29,754
21	502	46	58,823		
22	76,990	47	57,812		

handelte es sich oft nur um ganz geringe Unterschiede, um Unterschiede, die mir manchmal deutlich vorhanden zu sein schienen, manchmal aber nicht wahrnehmbar waren. Die Kurven, in denen ich den Intensitätsverlauf der beiden Serien graphisch darzustellen versucht habe, sind das Ergebnis langer, anstrengender Untersuchungen. Von Zeit zu Zeit habe ich die Arbeit für mehrere Tage zur Seite gelegt und dann mit ausgeruhtem Auge die vorher erlangten Resultate kontrolliert. Sehr häufig sah ich mich zu Änderungen veranlaßt. So lange habe ich in dieser Weise die Prüfung wiederholt, bis mir an der Richtigkeit meiner Helligkeitsschätzungen keine Zweifel mehr kamen. Ich glaube daher annehmen zu dürfen, daß die Kurven im großen und ganzen die Verhältnisse richtig darstellen. Es ist jedoch natürlich, daß andere Beobachter im einzelnen zu etwas abweichenden Resultaten gelangen würden.

Zunächst hatte ich die Intensitäten der einzelnen Linien jeder Serie und dann entsprechender Linien beider Serien ein und derselben Platte mit einander zu vergleichen. Die Platte wurde zu dem Zwecke auf ein Gestell gelegt, in welchem ein Spiegel so an-

gebracht war, daß er das auffallende Licht nach oben reflektierte. Die Platte konnte so im durchfallenden Lichte mit der Lupe betrachtet werden.

Schwieriger gestaltete sich der Vergleich der Serien verschiedener Platten. Er wäre ein Ding der Unmöglichkeit, wenn entsprechend den verschiedenen äußeren Bedingungen des Spektrums beide Serien in ihrer Intensität variierten. Das ist nun glücklicherweise nicht der Fall. Ob ich vom Atmosphärendruck zu geringeren Drucken überging, ob ich eine Funkenstrecke oder Teslaspule oder Leydenerflasche in den äußeren Stromkreis brachte, der Intensitätsverlauf in der Hauptserie blieb in allen Fällen derselbe, wenigstens soweit ich die Sache geprüft habe, also bis zur 70. Linie, deren Wellenlänge 3829,754 Å.-E. beträgt.

Bei den Intensitätskurven, von welchen soeben die Rede war, sind als Abszissen die Wellenlängen der einzelnen Linien der Hauptserie benutzt worden und zwar so, daß der Koordinatenanfangspunkt mit der Wellenlänge des Kopfes zusammenfällt und nach rechts die kleineren Wellenlängen folgen, in Abständen, die den Differenzen je zweier Wellenlängen proportional sind. Als Ordinaten wurden die abgeschätzten Intensitäten aufgetragen. Dabei wurde als Einheit die Intensität der 26. Linie der Hauptserie angesehen. Die Kurven der Doppellinienserie sind ausgezogen, die der Hauptserie gestrichelt.

Resultate.

Wir betrachten zuerst den Intensitätsverlauf der Hauptserie bei Atmosphärendruck. Die entsprechende Kurve wird in Figur 1 veranschaulicht. Im Anfange ist die Hauptserie sehr stark. Ihre Helligkeit nimmt aber bald ab und zwar sehr rasch. Die 25. Linie fehlt ganz, aber auch die vorhergehenden Linien sind kaum zu sehen. In ihrem ersten Teile hat die Kurve nahezu die Gestalt eines Kreisbogens. Die 26. Linie ist noch schwächer als die 24. In den drei nächsten Linien erfolgt eine starke Zunahme der Intensität, so daß die 29. Linie bereits so hell erscheint, wie die 20. Im zweiten Teile steigt die Kurve also steiler an, als sie im ersten fällt. Die 30. Linie ist wieder etwas geschwächt. Mit der folgenden, der 31., fällt der Kopf der zweiten Bande zusammen. Aus dem weiteren Verlaufe der Kurve ersieht man, daß bis zum Schluß die Intensität in fortwährendem Steigen begriffen ist und zwar zuerst

schneller als nachher. Die Köpfe der dritten und vierten oder letzten Bande liegen zwischen der 42. und 43. bzw. 49. und 50. Linie der Hauptserie.

Durch die erste Kurve waren mir für die der Doppellinienserie von vornherein zwei Punkte gegeben. In zwei Linien, in der 12. und 32., erreichen nämlich beide Serien dieselbe Helligkeit. Von diesen Punkten aus habe ich die Kurve nach rechts und links vervollständigt. Da die Doppellinienserie nicht gemessen worden ist, mußte ich als Abszissen die Wellenlängen der Hauptserie benutzen. Die Intensität einer Doppellinie wurde als Ordinate zu der Wellenlänge der ihr unmittelbar folgenden Linie der Hauptserie als Abszisse aufgetragen (Kurve II der Figur 1).

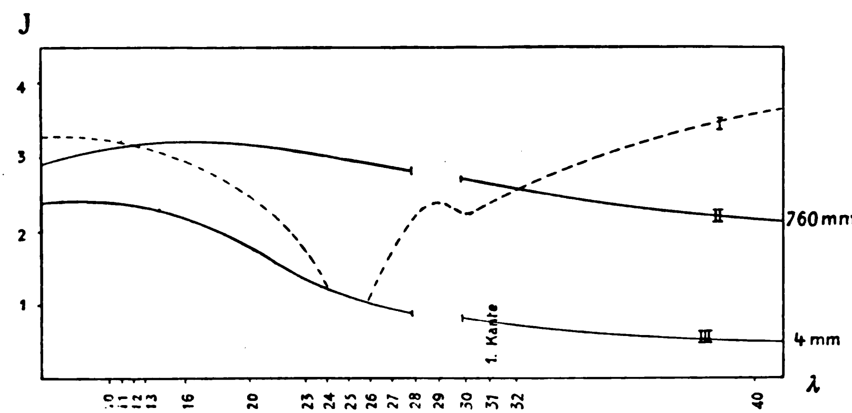
Bei der Abschätzung der Intensitäten wurde zunächst die Doppellinienserie allein berücksichtigt. Dann prüfte ich die so erhaltene Kurve an der Kurve der Hauptserie und umgekehrt, indem ich jede Doppellinie mit der entsprechenden Linie der Hauptserie verglich. Ich sah mich genötigt, in beiden Kurven hier und da kleine Korrektionen vorzunehmen.

Die Doppellinienserie ist im Anfange ebenfalls ziemlich stark. Die Intensität nimmt zunächst noch zu, in der 16. Linie hat sie ihr Maximum erreicht, um dann langsam, aber dauernd abzunehmen. Auch in der Doppellinienserie tritt einmal eine Unterbrechung ein. Die 29., d. i. die 2. von der zweiten Kante aus gerechnet, die Kante selbst aber nicht mitgezählt, fehlt. Dafür findet sich dicht neben ihrer aus dem Bau der Serie zu erschließenden Stelle eine helle einfache Linie mit etwas größerer Wellenlänge. Ich habe die Serie bis zur 65. Linie verfolgen können. Das Heraussuchen der beiden Serien aus dem Liniengewirr hinter der dritten und vor allem hinter der vierten Kante wurde mir durch eine sehr stark vergrößerte Photographie des Atmosphärendruckspektrums von Cyan, die mir Herr Professor Dr. Kayser in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte, erleichtert.

Wenn man, wie das in Figur 1 geschehen ist, beide Kurven in demselben Koordinatensystem konstruiert, so fallen jedesmal die zu zwei mit gleichen Ziffern versehenen Linien beider Serien gehörenden Ordinaten aufeinander. Das Verhältnis der Intensitäten entsprechender Linien aus beiden Serien ist also ohne weiteres aus der Figur zu entnehmen. Zunächst ist die Hauptserie die stärkere. Bei λ 3881,149 (12. Linie) durchschneiden sich die Kurven zum ersten, bei λ 3861,691 (32. Linie) zum zweiten Male.

Die Intensität der Hauptserie variiert, wie schon oben gesagt wurde, nicht mit dem Druck und der Entladungsart. Die Doppellinienserie verhält sich in dieser Beziehung anders. Bringen wir Cyangas unter geringerem Druck, im Geißlerrohr, zum Leuchten, so erscheint im Spektrum ihre Intensität geschwächt. In der Figur 1 stellt die unterste Kurve den Intensitätsverlauf der Doppellinienserie bei 4 mm Druck dar.

Vergleicht man in dem bei diesem Druck photographierten Spektrum beide Serien miteinander, so sieht man, daß eine Linie in beiden gleich ist; es ist die 26. Damit ist ein Punkt der Kurve festgelegt, die ich zunächst auch wieder aus der Serie allein be-



Figur 1.
Hauptserie und Doppellinienserie bei Atmosphärendruck und 4 mm.

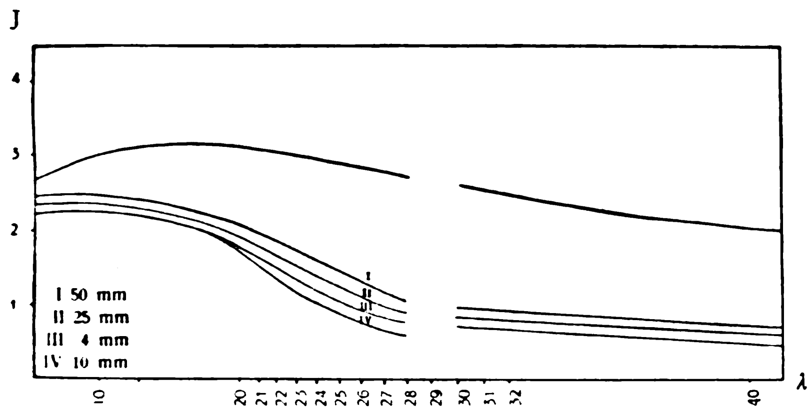
stimmte. Zur Kontrolle standen mir die Hauptserie derselben Platte und die Doppellinienserie der ersten Platte, die das Spektrum des Atmosphärendrucks zeigt, zur Verfügung.

Wie man aus der Kurve ersieht, besitzen die ersten zehn Linien dieselbe Helligkeit. Dann aber erfolgt eine Abnahme der Intensität, die bis zum Schluß anhält. Die Schwächung erstreckt sich über die ganze Serie. Aus der Figur ist leicht zu ersehen, wie groß die Intensitätsabnahme für die einzelnen Doppellinien ist.

Der niedrigste Druck, den ich angewendet habe, ist 3 mm. Zwischen den Photographien des Spektrums bei 3 und 4 mm konnte ich in der Doppellinienserie an keiner Stelle Helligkeitsunterschiede konstatieren. Die Figur 1 gilt also auch für einen Druck von 3 mm.

An dieser Stelle muß ich die Bezeichnung „Intensitätsminimum“

etwas näher erläutern. Wie wir soeben sahen, wird die Doppellinienserie bei Verminderung des Druckes in ihrem ganzen Verlaufe geschwächt. Bei der Betrachtung der Platte fällt aber nicht diese Schwächung auf, sondern ein im Intensitätsverlauf der Hauptserie vorhandenes Minimum. Da aber die Intensität der Hauptserie unter allen Umständen konstant ist, so ist auch dieses Minimum immer vorhanden. Bei Atmosphärendruck wird das Aussehen der Bande zwischen der ersten und zweiten Kante durch die hier bei weitem lichtstärkere Doppellinienserie bestimmt. Vermindern wir den Druck bis auf 3 oder 4 mm, so sinkt die Intensität der Doppellinienserie an allen Stellen unter die der Hauptserie herab. Die letztere tritt



Figur 2.

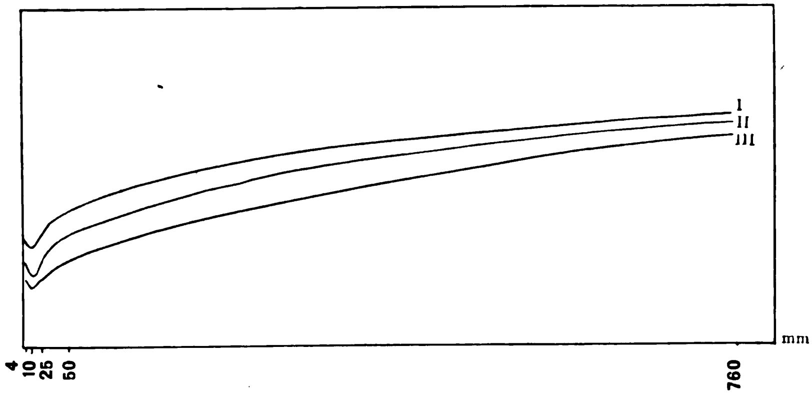
Doppellinienserie bei Atmosphärendruck und bei Drucken von 4, 10, 25 u. 50 mm.

also nun in den Vordergrund, und das Minimum wird auffällig. Diese Beziehungen zwischen Druck und „Intensitätsminimum" werden durch die Figur veranschaulicht.

In ähnlicher Weise wie bei 4 mm habe ich die Intensitätskurven der Doppellinienserie bei Drucken von 10, 25 und 50 mm zu ermitteln gesucht. Bei den beiden letzten wurde mir die Feststellung der Kurven durch den Umstand erleichtert, daß je eine Linie der Doppellinienserie mit einer Linie der Hauptserie in der Helligkeit übereinstimmte; es ist dies bei 50 mm die 23. und bei 25 mm Druck die 24. Linie. Die Intensität unserer Serie bei 10 mm weicht nur auf einer kurzen Strecke vor der zweiten Kante von der bei 4 mm Druck ab. Hier war also der größere Teil der Kurve gegeben.

In welchem Maße die Doppellinienserie bei den einzelnen Drucken geschwächt ist und wieweit sie (die Serie) bei den verschiedenen Drucken in ihrer Helligkeit variiert, läßt sich leicht aus der Figur 2 erkennen. Hier sind die Intensitätskurven der Doppellinienserie bei allen Drucken eingezeichnet. Bis zur 20. Linie fallen die Kurven für 4 und 10 mm zusammen. Von da an sinkt die Intensität der Serie bei 10 mm unter die bei 4 mm Druck herab. In der 30. Linie stimmen sie wieder überein, und diese Übereinstimmung hält bis zum Schluß an. Bei 25 mm ist die Helligkeit der Serie im ganzen Verlauf etwas größer als bei 4 mm, und ungefähr um denselben Betrag ist sie bei 50 mm höher als bei 25 mm.

Aus der Figur ersieht man weiter, daß das Maximum der Schwächung in unserer Serie merkwürdigerweise nicht bei 4 mm,



Figur 3.

sondern bei 10 mm Druck liegt. Mit dem Druck variiert also die Intensität der Doppellinienserie in ähnlicher Weise, wie sich die Dichte des Wassers mit der Temperatur ändert. Bei Temperaturen ober- und unterhalb 4^0 Celsius nimmt das Volumen des Wassers zu, und bei Drucken über oder unter 10 mm wächst die Intensität der Doppellinienserie. Um dieses Verhalten der Intensität der Doppellinienserie graphisch darzustellen, habe ich in Figur 3 als Abszissen die einzelnen Drucke, bei denen Aufnahmen gemacht wurden, und als Ordinaten die Intensitäten der 23. Linie (erste Kurve), der 25. (zweite Kurve) und der 28. (dritte Kurve) in allen diesen Spektren genommen. Gehen wir also von 4 mm zu höheren Drucken über, so nimmt die Intensität zunächst noch ab, bei 10 mm hat sie ihr Minimum erreicht, dann wächst sie wieder. Je näher

wir dem Atmosphärendruck kommen, um so weniger unterscheidet sich das Aussehen des Spektrums von dem bei diesem Druck entworfenen. Der Verlauf der Kurven zwischen 50 und 760 mm ist hypothetisch, da es mir nicht gelungen ist, wenigstens noch bei einem dazwischen liegenden Druck das Spektrum zu photographieren. Bei 10 mm Druck tritt hier die relativ stärkste Schwächung unserer Serie ein, wo die absolut stärkste liegt, geht aus meinen Untersuchungen nicht hervor. Sie ergeben nur, daß es ein Druck zwischen 4 und 25 mm sein muß.

Es bleibt mir noch zu erwähnen, daß ich bei jedem der angegebenen Drucke mindestens drei Aufnahmen, die hinsichtlich der Intensitätsbeziehungen zwischen Haupt- und Doppellinienserie vollkommene Übereinstimmung zeigen, gemacht habe, indem ich zur elektrischen Entladung die früher beschriebenen drei Induktorien anwendete.

Werfen wir nun noch einen kurzen Blick auf das Verhalten der zweiten Bande bei Änderung des Druckes. Von der zweiten Kante scheinen auch zwei aus Doppellinien bestehende Serien auszugehen. Hier aber kommt nur die stärkere in Betracht, die ich bei Atmosphärendruck eine ziemliche Strecke verfolgen konnte. Sie ist zunächst schwächer als die Hauptserie der ersten Bande bei demselben Druck. Sie wird aber bald stärker. In einer Linie, der 69. beziehungsweise 39., scheinen beide Serien dieselbe Helligkeit zu besitzen. Die Intensität der Serie der zweiten Bande variiert auch mit dem Druck. Ich habe aber vergeblich versucht, den jedesmaligen Intensitätsverlauf in Kurven darzustellen. Schon hinter der zweiten, vor allem aber hinter den folgenden Kanten wird das Bild so unübersichtlich und legen sich so oft Linien der verschiedensten Serien übereinander, daß die Intensitätsschätzungen entweder unmöglich sind, oder doch ganz ungenau werden.

II.

Ich komme nun zum zweiten Teile meiner Arbeit, zur Beschreibung der Versuche, die angestellt wurden, um die bei Verminderung des Druckes auftretende Schwächung der Doppelinienserie wieder zu beseitigen. Bei einigen Linienspektren besteht ein Zusammenhang zwischen dem Druck des leuchtenden Gases, welches das Spektrum erzeugt, und der Entladungsart. Bei Erhöhung des Druckes erfahren die Linien eine Verbreiterung, die wieder ver-

schwindet, sobald man die Selbstinduktion des Stromkreises vergrößert. Die Vermutung lag nahe, daß auch beim Bandenspektrum des Cyans ähnliche Beziehungen zwischen Druck und Entladungsart beständen, die durch alle möglichen Variationen der letzteren klarzulegen ich mir nun zum Ziele setzte.

Die Entladung wurde in dreifacher Weise variiert: durch Änderung des Potentials, der Intensität des Stromes und der Kapazität des Induktoriums. Bei den oben angegebenen Drucken wurden der Reihe nach diese drei Größen geändert und das Spektrum in jedem Falle photographiert.

Um die Spannung des Stromes zu vergrößern, schaltete ich in den äußeren Stromkreis vor die eine Elektrode eine Funkenstrecke. Der Strom muß jetzt die Luftstrecke durchbrechen, der Widerstand ist gewachsen, die Spannung muß also gesteigert werden. Außerdem soll eine Funkenstrecke Temperaturänderungen bewirken. Bei kleiner Funkenstrecke soll eine Erniedrigung, bei größerer eine Erhöhung der Temperatur eintreten.[12]) Wiedemann hat gefunden, daß im zweiten Falle die zwischen den Elektroden übergehenden Elektrizitätsmengen größer geworden waren.[13])

Auf das Aussehen des Spektrums hat die eingeschaltete Funkenstrecke gar keinen Einfluß ausgeübt. Die Photographien wiesen alle das „Intensitätsminimum" auf, und eine genauere Prüfung ergab, daß die Doppellinienserie ebenso stark geschwächt war wie auf den unter demselben Druck, aber ohne Funkenstrecke im äußeren Stromkreis, hergestellten Platten.

Die Selbstinduktion des sekundären Stromkreises wurde durch Einschaltung einer Teslaspule, welche einen Widerstand von 8 Ohm und eine Selbstinduktion von 0,003 Henry besaß, gesteigert. In der Sekundärspule des Induktors werden Wechselströme induziert; durch das Geißlerrohr entlädt sich aber nur der stärkere Öffnungsstrom. Schicken wir diesen durch die Windungen einer Teslaspule, so wird seine Intensität durch den ihm entgegenfließenden Extrastrom vermindert. Der erzeugende Strom wird also nicht bloß durch den Widerstand der Spule, entsprechend dem Ohmschen Gesetz, sondern auch noch um die Größe der Intensität des Extrastromes geschwächt. Es sieht also so aus, als ob ein neuer Widerstand hinzugekommen wäre. Dieser scheinbare Widerstand oder Impedanz einer unifilar gewundenen Rolle gegen Wechselströme ist aber bedeutend größer als der Ohmsche Widerstand der Rolle. War vor-

her die Stromstärke $\mathfrak{J} = \frac{E}{W}$, wo E das Potential des Öffnungsstromes und W den Gesamtwiderstand im sekundären Stromkreis bedeutet, so ist jetzt, nach Einschaltung einer Drosselspule, wie eine solche Teslaspule auch genannt wird, $\mathfrak{J} = \frac{E}{W + W_1 + Impedanz}$, wo W_1 der Widerstand der Spule ist.

Durch Vergrößerung der Selbstinduktion wird aber nicht bloß die Intensität des Stromes, sondern auch die Periode, d. h. die Zeit, die bei der oszillierenden Entladung durch das Geißlerrohr von einer Stromumkehrung bis zur andern verfließt, geändert. Nach Kirchhoff ist $T = \frac{\pi \sqrt{2 \beta P}}{c}$, wo T die Periode oder Schwingungsdauer, β die Kapazität, P das Selbstpotential und c die kritische Geschwindigkeit bedeutet. Danach nimmt also mit der Selbstinduktion die Schwingungsdauer zu.

Eine dritte Wirkung der vermehrten Selbstinduktion besteht endlich in einer Temperaturänderung der oszillierenden Entladung. Kirchhoff zeigt in der schon zitierten Arbeit, daß durch Einschaltung von Selbstinduktion sowohl eine Erniedrigung als auch eine Erhöhung der Temperatur erreicht werden könne. Aus dem Umstande, daß die Schwingungsdauer mit der Selbstinduktion wächst, folgert Hemsalech,[14]) daß die „mittlere Intensität einer Schwingung und damit die Temperatur geringer wird“.

Andere Physiker glauben dagegen aus dieser Tatsache auf das Gegenteil, auf eine Temperaturerhöhung schließen zu dürfen.

Wie die Verhältnisse in Wahrheit aber auch liegen mögen, im Intensitätsverlauf der Doppellinienserie hat auch die Vermehrung der Selbstinduktion nicht die gewünschte Änderung hervorrufen können.

Dieselbe wurde erst durch die Vergrößerung der Kapazität des Induktoriums erreicht. Zu dem Zwecke schaltete ich in den Stromkreis eine oder mehrere Leydenerflaschen von je 0,0027 Mikrofarad, indem ich das eine Ende der Sekundärspule mit der inneren, das andere Ende mit der äußeren Belegung verband. Das vorhin angeführte Kirchhoffsche Gesetz sagt aus, daß das Quadrat der Schwingungsdauer nicht bloß der Selbstinduktion, sondern auch der Kapazität des Stromkreises proportional ist. Auf die Periode der Oszillationen macht sich also ein Einfluß von Selbstinduktion und Kapazität im gleichen Sinne geltend. Daneben hat die letztere noch eine andere Wirkung. Je größer nämlich die Kapazität wird,

um so mehr wachsen die bei jeder Oszillation im Geißlerrohr übergehenden Elektrizitätsmengen.

Durch Steigerung der Kapazität des Induktoriums wurde das „Intensitätsminimum“ zum Verschwinden gebracht. Freilich genügte dazu eine Leydenerflasche nicht vollständig. In diesem Falle nahm zwar die Helligkeit der Doppellinienserie zu, aber die Schwächung war doch nur zum Teil beseitigt. Brachte ich dagegen zwei Leydenerflaschen in den Stromkreis, so wies die Doppellinienserie dieselbe Intensität wie beim Atmosphärendruck auf.

Die Vergrößerung der Kapazität des Stromkreises hebt also die Schwächung unserer Serie auf. Die Frage, welche von den Wirkungen der Kapazität auf die Entladungsart oder auf die Temperatur und Dichte des Gases die wahre Ursache sei, bleibt aber immer noch offen und zwar aus dem Grunde, weil wir keine von den äußeren Bedingungen des Spektrums allein variieren können. Ja, wir wissen noch nicht einmal sicher, was sich alles mit einer Bedingung ändert, um von der Größe der einzelnen Änderungen ganz zu schweigen.

Selbstinduktion und Kapazität verlängern die Periode der Oszillationen. Wäre die Intensität der Doppellinienserie von der Schwingungsdauer abhängig, so müßte sie erst recht so groß sein wie beim Atmosphärendruck, wenn sich Selbstinduktion und Kapazität zusammen im Stromkreis befinden. Dann würden sich nämlich beide in ihrer Wirkung verstärken. Auf den Photographien, die unter diesen Bedingungen hergestellt wurden, zeigt die Doppellinienserie aber eine kleine Schwächung. Danach scheint ein Einfluß der Schwingungsdauer auf die Intensität unserer Serie nicht vorhanden oder doch wenigstens sehr gering zu sein.

Zusammenfassung.

Im Geißlerrohr werden durch die elektrische Entladung die nach der Elektronentheorie aus einem positiven Kern und darum kreisenden negativen Elektronen bestehenden Molekeln des Cyangases in die aus der Struktur der Molekeln sich ergebenden Schwingungen versetzt. Wie schnell die einzelnen Elektronen schwingen, und wie groß die jedesmaligen Amplitüden sind, das ergibt sich aus der Lage bzw. der Intensität der Linien im Spektrum. Vermindert man, vom Atmosphärendruck ausgehend, den Druck des Gases, so nimmt die Intensität unserer Serie ab. Die Elektronen, welche durch ihre Bewegung die Doppellinienserie erzeugen,

schwingen jetzt mit kleinerer Amplitüde als beim Atmosphärendruck, d. h. die in ihrer Bewegung steckende Energie ist kleiner geworden. Die Energie, die den Gasmolekeln zu ihren Schwingungen durch die Entladung zugeführt wird, nimmt also mit dem Druck ab. Bei einem Drucke zwischen 4 und 25 mm tritt das Maximum in der Schwächung der Doppellinienserie auf, hier ist also das Minimum der zugeführten Energie zu suchen. Für meine Versuche war es ein Druck von 10 mm. Bei 4 und 25 mm Druck ist unsere Serie weniger geschwächt, die kinetische Energie ist gewachsen. Sie nimmt weiter zu, wenn wir von 25 mm zu höheren Drucken übergehen.

Die Quantität der bei jedem einzelnen Drucke den Gasmolekeln mitgeteilten Energie blieb konstant, wenn ich durch Einschaltung einer Funkenstrecke das Potential vergrößerte oder durch Vermehrung der Selbstinduktion des Stromkreises die Intensität herabsetzte und die Periode der einzelnen Oszillationen verlängerte, d. h. in der Helligkeit der Doppellinienserie waren keine Veränderungen wahrzunehmen.

Nahm dagegen nicht bloß die Schwingungsdauer zu, sondern wuchs auch die in jeder Oszillation übergehende Elektrizitätsmenge, was durch Vergrößerung der Kapazität des Induktors bewirkt wurde, so wurde die Intensität der Doppellinienserie größer. Zwei Leydenerflaschen im Stromkreis genügten zur Herstellung des normalen Spektrums. Den schwingenden Gasmolekeln wurde also dieselbe Energie mitgeteilt wie beim Atmosphärendruck.

Druckverminderung und Kapazitätssteigerung kompensieren sich also in ihrer Wirkung auf das Aussehen der Doppellinienserie. Die Energie, die erstere den vibrierenden Molekeln entzieht, wird durch letztere also wieder ersetzt. Ob diese Energieänderung durch eine oder mehrere Bedingungen und von welcher beziehungsweise von welchen sie hervorgerufen wird, das läßt sich aus den angestellten Versuchen nicht mit Sicherheit feststellen. Die Schwingungsdauer kommt aber als Ursache, wie es scheint, nicht in Frage.

Zum Schlusse bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. Kayser für die freundliche Unterstützung meiner Arbeit durch seinen Rat und für das Interesse, das er ihr allzeit entgegenbrachte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Professor Dr. Konen in Münster bin ich für eine wichtige Angabe zu Dank verpflichtet.

Literatur.

1) G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektren der chemischen Elemente. Abh. Berl. Akad. 1861. 63—95.

2) A. Hagenbach und H. Konen, Über das Bandenspektrum des Stickstoffs bei Atmosphärendruck. Phys. Zeitschrift. **4.** 227—229. 1903.

3) H. Deslandres, Observations spectrales de la comète Borelly. C. R. **137.** 393—397. 1903.

4) H. Deslandres, Groupe de bandes négatif de l'air avec une forte dispersion. Variation du spectre avec la pression. C. R. **139.** 1174. 1904.

5) H. Deslandres et D'Azambuja, Variations des spectres de bandes du carbone avec la pression et nouveaux spectres de bandes du carbone. C. R. **140.** 917. 1905.

6) A. Hagenbach, Über Bandenspektra. Festschrift, Adolf Wüllner gewidmet zum siebzigsten Geburtstage. 1905.

7) A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. 1905.

8) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung im physikalischen Institut der Universität Bonn. Zeitschr. f. wiss. Phot. **I.** 1903.

9) Franz Jungbluth, Über Gesetzmäßigkeiten und Eigentümlichkeiten in der Struktur der dritten Cyanbandengruppe. Inaug.-Diss. Bonn. 1904.

10) J. N. Thiele, On the law of spectral series. Astrophys. Journ. **6.** 65 bis 76. 1897.

11) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **II.** 484.

12) K. Kerkhoff, Über Temperaturen in Geißlerschen Röhren. Inaug.-Diss. Bonn. 1900.

13) E. Wiedemann, Über elektrische Entladungen in Gasen. Wied. Ann. **20.** 756—798. 1883.

14) G. A. Hemsalech, Sur les spectres des décharges oscillantes. C. R. **129.** 285—288. 1899.

Referate.

Bücherbesprechungen.

A. Voigt. Deutsches Vogelleben. 156 S. Leipzig, B. G. Teubner. 1908. („Aus Natur und Geisteswelt", Bd. 221.) M. 1.—.

Der Inhalt des vorliegenden, mit großer Liebe und Sorgfalt zusammengestellten Büchleins scheint vom Gegenstand unserer Zeitschrift weit abzuliegen; indessen ist bei dem immer wachsenden Interesse an sogenannten „Natururkunden" jede Schrift für den wissenschaftlichen Photographen von Bedeutung, die ihm das Eindringen in die Wunder der lebenden Natur erleichtert. So wird auch jeder, der mit der Kamera die Ornithologie zu bereichern strebt, bei dem Suchen nach Objekten durch die anregenden Ausführungen des Verf.s aufs beste unterstützt werden. K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Metzger & Wittig, Leipzig.

IX. Band. Ausgegeben im September 1910. Heft 2.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit zwei Tafeln.

1910

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—, nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Referate.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Probstheida,** Hauptstraße 6.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1910. Heft 2.

Zur Messung der anomalen Dispersion im Natriumdampf.

Von

D. Roschdestwensky.

Mit 2 Tafeln.

Die Messung der anomalen Dispersion des Na-Dampfes in der Nähe der Linien D_1 und D_2 beansprucht ein besonderes Interesse, weil es sich um den einfachsten Fall handelt, für den sich die Grundlagen der Dispersionstheorie experimentell nachprüfen lassen. Wood[1]) hat bekanntlich gewisse große Schwierigkeiten, die sich dieser Messung entgegenstellten, überwunden und als Erster quantitative Resultate erhalten. Alle bisherigen Versuche[2]) aber, aus den Woodschen Zahlen die Konstanten der Dispersionsformel für D_1 und D_2 getrennt zu erhalten, schlugen fehl. Wood selbst verzichtete auf diese Berechnung wohl aus Rücksicht auf die Ungenauigkeit seiner Zahlen.

Das Ziel meiner Arbeit war, den Verlauf der Dispersion möglichst nahe bis an die Linien D_1 und D_2 messend zu verfolgen um gewisse Formeln der Dispersionstheorie nachzuprüfen und die Konstanten in ihnen zu bestimmen. Da ich leider gezwungen bin, meine Arbeit für einige Zeit zu unterbrechen, so erlaube ich mir im folgenden über diejenigen Resultate zu berichten, die zu erhalten mir bisher gelungen ist, und kurz die Methoden zu skizzieren, welche — wie mir scheint — bei der weiteren Untersuchung dieser Erscheinungen nützlich sein können. Dabei muß ich aber betonen, daß mich die Unterbrechung meiner Arbeit verhindert hat, den Verlauf der Dispersionskurve besonders zwischen D_1 und D_2 mit jenem Grad der Genauigkeit auszumessen, den die Methode zuläßt.

Die Methode, deren ich mich bediente, wurde zuerst von Puccianti[3]) benutzt. Die Vorzüge, welche sie für diesen Zweck vor den anderen Methoden besitzt, haben sich besonders in den erfolgreichen Arbeiten von Loria[4]) bewährt, deren letztere sich ebenfalls auf die anomale Dispersion in Na-Dämpfen bezieht. Das Wesen

dieser Methode besteht in folgendem. Das Michelsonsche Interferometer wird mit einer weißen Lichtquelle beleuchtet. Eine Linse projiziert die horizontalen farbigen Interferenzstreifen, von denen der mittlere dem Gangunterschied Null entspricht, auf den vertikalen Spalt eines Spektrographen. Man sieht dann das Spektrum von schwarzen und weißen Streifen durchzogen. Der mittlere ist genau horizontal. Die übrigen besitzen eine mit wachsender Ordnungszahl zunehmende Neigung, und zwar die oberen in entgegengesetzter Richtung wie die unteren. Sie entsprechen der Gleichung $\Delta = \varkappa \lambda$, wo Δ der Gangunterschied, λ die Wellenlänge und $\varkappa$ die Streifenordnung ist. Die anfängliche Lage des mittleren Interferenzstreifens wählen wir als x- oder λ-Achse, den vertikalen Spalt als y-Achse. Bei jenem Grad der Annäherung, welcher für alles Folgende gefordert wird, erweist sich Δ nur von y abhängig und ist proportional zu y:

$$\Delta = b\,y = k\,\lambda .$$

Wenn aber in einem Arm des Interferometers ein Körper der Dicke d und des Brechungsexponenten $n = 1 + f(\lambda)$ eingeführt wird, so tritt an die Stelle der obigen Gleichung die folgende Gleichung für y und λ:

$$b\,y - f(\lambda) \cdot d = k\,\lambda.$$

Der Streifen, welcher anfänglich der mittlere war — er entspricht $\varkappa = 0$ — geht also über in die Kurve:

$$y = \frac{d}{b} f(\lambda). \qquad (1)$$

Dieser Streifen zeichnet somit unmittelbar die Dispersionskurve.

Im vorliegenden Experiment bestand der dispergierende Körper aus einer angenähert homogenen Schicht von Na-Dampf, ca. 5 cm dick, nach der Methode von Wood hergestellt. Das Photogramm 2 zeigt den Verlauf der obenbesprochenen Streifen, wie sie durch die anomale Dispersion des Na-Dampfes geliefert werden. Mit Hilfe eines Fadenkreuzes, welches in zwei zueinander senkrechten Richtungen beweglich ist, könnte man die Verschiebung der Streifen ausmessen und somit $f(\lambda)$ berechnen. Diesem Verfahren erwachsen aber Schwierigkeiten aus der Empfindlichkeit des Interferometers gegen Temperaturänderungen. Besonders schädlich wirkte in dieser Beziehung die Nähe der Bogenlampe, welche als Lichtquelle diente, und die Anwesenheit der auf 200—400° erwärmten Röhre mit dem Na-Dampf. Während der Zeit, welche nötig ist um den einzelnen

Streifen durchzumessen, bewirkten jene Erwärmungen ein unaufhörliches Wandern des Streifens. Daß Loria volle Unbeweglichkeit der Streifen erreichte, erklärt sich daraus, daß er an Stelle einer Bogenlampe eine Nernstlampe als Lichtquelle benutzte, und daß die Armlänge seines Interferometers die beträchtliche Länge von 60 cm hatte. Der letztere Umstand vermindert die Erwärmung, welche von der Strahlung der heißen Woodschen Röhre herrührt.

Wünscht man, wie ich beabsichtigte, die Dispersionskurve möglichst nahe bis an die Absorptionslinien zu verfolgen, so bringen beide Umstände in anderer Richtung einen wesentlichen Nachteil. Beide vermindern die Lichtstärke im Spektroskop und machen also die Anwendung starker Dispersion und Vergrößerung unmöglich.

Bei der primitiven Konstruktion des Interferometers, welches mir zur Verfügung stand, stellte es sich bald heraus, daß eine volle Unbeweglichkeit der Streifen sich nicht erreichen lassen würde. Andererseits strebte ich von vornherein im Hinblick auf das Ziel meiner Arbeit möglichst große Dispersion an. Um vor allem die dazu erforderliche Lichtstärke zu erreichen, benutzte ich als Lichtquelle den Krater einer 25 Ampère-Bogenlampe und arbeitete mit einer Armlänge von 20 cm im Interferometer. Bei Anwendung möglichsten Wärmeschutzes unterblieb eine Wanderung der Streifen von einer Streifenbreite pro $^1/_4$ Stunde. Zur spektralen Zerlegung des Lichtes stand mir ein großes ebenes Gitter[5]) mit 14438 Linien pro Inch zur Verfügung, dessen Besonderheit darin bestand, daß es ein außerordentlich intensives Spektrum zweiter Ordnung lieferte.

Ein kleines Gebiet des Spektrums mit Interferenzstreifen wurde photographiert und die Spektrogramme in zwei Richtungen ausgemessen. Die Länge des Spektrogramms war 2,5 cm, was 140 Å.E. entspricht, da die Entfernung der D-Linien 1,1 mm betrug. Die vorliegenden Spektrogramme sind 10 mal vergrößert; das entspricht der Größe nach ungefähr dem Bilde, welches unmittelbar im Spektroskop mit starkem Okular beobachtet wurde.

Figur 1 zeigt horizontale Interferenzstreifen. In Wirklichkeit haben sie alle, außer einem, eine Neigung, doch ist dieselbe kaum zu bemerken, da die Wellenlänge auf dem Photogramm vom einen bis zum anderen Ende sich weniger als um 2 $^0/_0$ ändert.

Figur 2 zeigt schwache anomale Dispersion bei kleinen Dichten des Na-Dampfes. Die Krümmung der Interferenzstreifen ist fast bis zur Absorptionslinie zu verfolgen. Es ist leicht einzusehen, welche

Linien zwischen D_1 und D_2 und zu beiden Seiten von ihnen zueinander gehören, d. h. früher einen horizontalen Streifen bildeten.

Bei Figur 3 ist das schon unmöglich, man müßte dazu schon Messungen ausführen. Zugleich bemerkt man auf Figur 3, daß man die Streifen nicht mehr bis zur Absorptionslinie verfolgen kann. Noch bevor sie die Absorptionslinie erreicht haben, steigen die Streifen rasch und werden fast vertikal. Die in horizontaler Richtung, d. h. parallel der λ-Achse genommene Entfernung der Streifen voneinander wird bei Annäherung an die Absorptionslinien immer kleiner und die Streifen selbst immer dünner. Bald drängen sie sich so zusammen, daß das Spektroskop sie nicht mehr auflösen kann, und sie zu einem „grauen Gebiet“ links und rechts von den D-Linien zusammenfließen. Da die Dispersion bei den D-Linien rasch anwächst, ist der Übergang von verhältnismäßig großen Entfernungen zwischen den Streifen zu dem „grauen Gebiet“ sehr steil, so daß die Grenze des „grauen Gebietes“ ziemlich scharf ist. Das sieht man auf Figur 3 und ebenfalls auf Figur 4 und Figur 5.

Beim Anwachsen der Dichte des Na-Dampfes wird das „graue Gebiet“ immer breiter, was man deutlich an Figur 4 und Figur 5 sieht, wo das „graue Gebiet“ um D_1 und D_2 sich bis auf den doppelten Abstand dieser Linien erweitert. Besonders scharf ist die Erscheinung zwischen den Linien D_1 und D_2, wo die zwei grauen Gebiete beim Anwachsen der Na-Dampfdichte sich erweitern und dabei sich einander nähern. Zuletzt bleibt zwischen D_1 und D_2 nur ein schmaler heller Streifen übrig, welchen einige fast vertikale feine Streifen durchziehen und der links und rechts ziemlich scharf vom grauen Gebiete begrenzt ist. Einigermaßen kann man die Erscheinung in Figur 4 sehen, aber in der Reproduktion ist auch nicht angenähert die Schärfe geblieben, mit welcher sie unmittelbar mit dem Okular beobachtet wurde. Es hat sich nämlich erwiesen, daß man den Faden des Okularmikrometers mit ausreichender Genauigkeit auf die Mitte dieses Streifens einstellen kann. Die Mitte entspricht dem Minimum der Dispersion, d. h. dem Inflexionspunkt der Dispersionskurve; er ist viel näher zu D_1 als zu D_2.

Die Möglichkeit diesen Punkt zu bestimmen beseitigt einen wichtigen Mangel der Spektrogramme, nämlich die Unbestimmtheit der Abszissenachse. Diese Achse verschiebt sich fortwährend zusammen mit den Interferenzstreifen wegen Temperaturschwankungen im Interferometer, und der Moment der Aufnahme des Spektrogrammes bleibt unbestimmt.

Nehmen wir an, daß die Formeln der anomalen Dispersion richtig sind; dabei können wir die Wellenlängen in der Nähe von D_1 und D_2 als konstant ansehen, soweit sie nicht in Ausdrücken der Form $\lambda - \lambda_1$, $\lambda - \lambda_2$ vorkommen. Dann erhalten wir:

$$n - 1 = \frac{m_1 (\lambda - \lambda_1)}{(\lambda - \lambda_1)^2 + n_1^2} + \frac{m_2 (\lambda - \lambda_2)}{(\lambda - \lambda_2)^2 + n_2^2}, \tag{2}$$

wo n_1, n_2, m_1, m_2 Konstanten sind. Nach den Angaben von Geiger[6]) kann man in unmittelbarer Nähe von D_1 und D_2 auch die Größen n_1 und n_2 im Vergleich zu $\lambda - \lambda_1$ und $\lambda - \lambda_2$ vernachlässigen. In diesem Falle ist:

$$n - 1 = \frac{m_1}{\lambda - \lambda_1} + \frac{m_2}{\lambda - \lambda_2}. \tag{3}$$

Das Minimum der Dispersion ist gegeben durch die Gleichung:

$$\frac{d^2 n}{d \lambda^2} = 0 = \frac{m_1}{(\lambda_0 - \lambda_1)^3} + \frac{m_2}{(\lambda_0 - \lambda_2)^3}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{(\lambda_0 - \lambda_1)^3}{(\lambda_2 - \lambda_0)^3}.$$

Außerdem bestimmt sich die Abszissenachse aus Gleichung (3) mittels der Bedingung $n - 1 = 0$, oder

$$\frac{\lambda'_0 - \lambda_1}{\lambda_2 - \lambda'_0} = \frac{m_1}{m_2}.$$

Folglich können wir λ'_0, d. h. einen Punkt auf der Kurve, für welchen immer $n - 1 = 0$, bestimmen, wenn wir $\frac{m_1}{m_2}$ kennen. Es leuchtet ein, daß die Abszissenachse diesen Punkt normal zu den Spektrallinien durchkreuzt.

Alle Messungen von λ_0 wurden mittels Okularmikrometer, und nicht auf Spektrogrammen ausgeführt.

Es wäre richtiger den Einstellpunkt des Fadens als den Punkt zu definieren, wo der Abstand der Interferenzstreifen voneinander am größten ist, doch stimmen beide Definitionen praktisch mit mehr als ausreichender Genauigkeit überein.

Gewiß hat die Größe $\frac{m_1}{m_2}$ auch ein selbständiges Interesse. Zwei vollständig unabhängige Bestimmungen von λ_0 ergaben für die Größe $\frac{m_1}{m_2}$ 1,89 und 1,84. Diese Bestimmungen sind in gewissem Maße unabhangig von der Wanderung der Streifen bei Temperaturschwankungen; darin besteht ein Hauptvorzug der Methode.

Bis jetzt ist die volle Ausmessung nur eines Spektrogrammes ausgeführt und zwar im Stadium der Erscheinung, welches Figur 2 entspricht, d. h. bei sehr kleiner Dampfdichte. Darum ist es mir gelungen, bei den Messungen der Linien D_1 und D_2 bis auf den Abstand 0,3 Å.E. nahe zu kommen. Die experimentelle Kurve, welche ich im Maßstab 1 A.E. = 1 cm und in entsprechendem Maßstab für $n - 1$ zeichnete, erwies sich als ziemlich glatt, obwohl sie 34 experimentell bestimmte Punkte zwischen den D-Linien (12 Punkte) und zu beiden Seiten von ihnen enthielt. Die auf Grund von $\frac{m_1}{m_2} = 1{,}86$ und dem am besten passenden Werte von m_2 ausgerechnete Kurve schmiegt sich ziemlich eng der experimentellen Kurve an, jedoch ist eine Verschiebung der experimentellen Kurve in der Richtung der kleineren λ um 0,15 Å.E. zu bemerken, so daß die Wellenlängen beider D-Linien um 0,15 Å.E. kleiner als tatsächlich erscheinen. Da ich noch nicht vollständig überzeugt bin, daß kein Fehler vorliegt (obschon ein Meßfehler dieser Größe fast ausgeschlossen ist), so enthalte ich mich vorläufig der Anführung meiner Zahlen und Kurven, bis ich dieselben sorgfältig durchgeprüft und möglichst viel Messungen bei verschiedenen Dampfdichten und nach verschiedenen Methoden ausgeführt habe.

Der größte bestimmte Brechungsexponent betrug $1 + 13 \cdot 10^{-6}$; $m_{D_2} = 4{,}4 \cdot 10^{-14}$, $m_{D_1} = 2{,}4 \cdot 10^{-14}$. (Für Voigts ϱ_{D_2} [Elektro- und Magnetooptik] erhält man $1{,}5 \cdot 10^{22}$.)

Bemerkenswert ist, daß die Größe $\frac{m_1}{m_2}$ nach Geyers Bestimmungen für die Na-Flamme einen ganz verschiedenen Wert hat; nämlich:

$$\varrho_{D_2} = 4{,}83 \cdot 10^{23},\ \varrho_{D_1} = 1{,}63 \cdot 10^{23};\ \frac{m_1}{m_2} = \frac{\varrho_{D_2}}{\varrho_{D_1}} = \frac{4{,}83}{1{,}63} = 3.$$

Die Abweichung ist so groß, daß es lohnend wäre $\frac{m_1}{m_2}$ für die Na-Flamme nach derselben Methode, wie es für die Na-Dämpfe geschehen ist, zu bestimmen. Diese Bestimmung dürfte keine besonderen Schwierigkeiten bereiten.

Zweifellos wäre ein Interferometer vorzuziehen, welcher genügend unempfindlich gegen Temperaturänderungen ist und unbewegliche Streifen liefert, dann könnte man direkt die Wellenlänge bestimmen, für welche $n = 1$ immer gleich Null bleibt. Jedoch ist nicht zu vergessen, daß eine sehr kleine Verschiebung der Streifen schon einen großen Fehler in der Bestimmung von $\frac{m_1}{m_2}$ verursacht.

Jedenfalls ist für diesen Zweck das Interferometer von Jamin dem Michelsonschen vorzuziehen, da Temperaturschwankungen auf dasselbe weniger wirken, und ich hoffe $\frac{m_1}{m_2}$ auch nach dieser Methode zu bestimmen.

Schließlich könnte man für Dämpfe kleiner Dichte die Wellenlänge zwischen D_1 und D_2, für welche $n = 1$ ist, aus jenen Teilen der Interferenzstreifen bestimmen, welche genügend weit von D_1 und D_2 liegen, und für welche praktisch $n = 1$ ist.

Bei großer Dampfdichte oder bei langen Dampfsäulen bildet sich, wie wir oben gezeigt haben, um jede D-Linie ein graues Gebiet, das der Messung nicht zugänglich ist. Obwohl in diesen Gebieten die Streifen so eng beisammen liegen, daß sie durch das Spektroskop nicht aufgelöst werden, so bleibt doch ihr vertikaler Abstand voneinander ungeändert.

Das sieht man sofort aus (1) und der Gleichung des Streifens nachster Ordnung:

$$by' - df(\lambda) = (k + 1)\lambda.$$

Der vertikale Abstand ist $y' - y = \frac{\lambda}{b}$. Andererseits ist bekannt, daß die Einführung eines Gangunterschiedes in einen Arm des Interferometers — durch die Verschiebung des Spiegels oder Einführung einer planparallelen Platte — eine Neigung der Interferenzstreifen entsteht, welche mit dem Gangunterschied wächst, wobei die Streifen immer vertikaler werden und sich zusammenschieben, so daß bei sehr großem Gangunterschied das Spektroskop die benachbarten Streifen nicht mehr auflösen kann. Jedoch bleibt auch in diesem Falle der Abstand der Streifen in vertikaler Richtung gleich $\frac{\lambda}{b}$. Es liegt der Gedanke nahe, die durch den anomal dispergierenden Körper verursachte Neigung bei kleinem Gangunterschied durch eine entgegengesetzte Neigung zu kompensieren, welche ein Körper von normaler, d. h. schwacher Dispersion, aber bei großem Gangunterschied verursacht. Bringen wir den einen Körper in einen Arm des Interferometers, den anderen Körper in den anderen Arm und schreiten wir von kleinem λ, für welches die Wirkung des ersten (anomal dispergierenden) Körpers verschwindend klein ist, zu größerem λ, so wird die große Neigung der Streifen (wegen des großen Gangunterschiedes) allmählich kompensiert und erreicht den Wert Null, d. h. die Streifen werden parallel der λ-Achse und dabei sichtbar, da ihr vertikaler Abstand unverandert gleich $\frac{\lambda}{b}$ ist. Darauf

fängt die anomale Dispersion zu überwiegen an, die Neigung ändert ihr Zeichen, wächst schnell an und bald verlieren sich die Streifen im grauen Gebiete.

Derjenigen Lage der Streifen, welche parallel der λ-Achse ist, entspricht ein Maximum oder Minimum von y, und zwar ein Maximum auf einer Seite der Absorptionslinie, ein Minimum auf der anderen. Bei genügend großem Gangunterschied und nicht zu kleiner Dampfdichte sind Maximum und Minimum sehr scharf ausgeprägt. Die Kurven ändern das Zeichen der Neigung unter einem scharfen Winkel, so daß man ein spitzes **V** erhält (im Falle eines Minimums; für das Maximum ist das **V** umzukehren). Eine Reihe solcher Kurven sieht wie eine Reihe aufeinander gestülpter **V** aus. Die Einstellung des Fadens des Okularmikrometers auf diese Maxima und Minima geschieht mit demselben Grad der Genauigkeit, mit welchem man ein Fadenkreuz auf die Spektrallinien einstellen kann. Also kann ihr Abstand von der Absorptionslinie mit großer Genauigkeit ausgemessen werden.

Mathematisch läßt sich die Frage sehr leicht erledigen. Möge der Gangunterschied durch Platten verursacht sein, welche den Brechungsexponenten $p - q\lambda$ haben, wo p und q positive Konstanten sind. In dem zu untersuchenden sehr kleinen Spektralgebiet kann man für jeden normal dispergierenden Körper p und q so bestimmen, daß die obige bequeme Interpolationsformel den Brechungsexponenten mit vollkommen ausreichender Genauigkeit darstellt. Dann erhalten wir, wie früher

$$by - df(\lambda) + d'(p - 1 - q\lambda) = k\lambda.$$

Die λ der Maxima und Minima bestimmen sich aus der Gleichung $\frac{\partial y}{\partial \lambda} = 0$, d. h.

$$-d\frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda} - d'q = k,$$

oder

$$\frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda} = -\frac{k + d'q}{d}.$$

Es ist leicht zu zeigen, daß man für die Abszissenachse, d. h. für $y = 0$ mit großer Genauigkeit

$$k + d'q = \frac{d'(p-1)}{\lambda}$$

setzen kann. Daraus folgt:

$$\frac{\partial f(\lambda)}{\partial \lambda} = -\frac{d'(p-1)}{d\lambda}.$$

Man sieht aus dieser Formel leicht, daß man durch Einführung von planparallelen Platten verschiedener Dicke d' und durch Ausmessung der entsprechenden Maxima und Minima die Kurve der Dispersion $\frac{\delta f(\lambda)}{\delta \lambda}$ erhalten kann, welche für die Prüfung der theoretischen Formeln ebenso wichtig ist wie die Kurve des Brechungsexponenten $f(\lambda) = n - 1$.

Setzen wir in die letzte Gleichung den Ausdruck für $f(\lambda)$ aus (3), so erhalten wir:

$$\frac{m_1}{(\lambda - \lambda_1)^2} + \frac{m_2}{(\lambda - \lambda_2)^2} = \frac{d'(n-1)}{d\lambda}.$$

Wie früher betrachten wir in der rechten Seite der Gleichung λ als konstant und setzen

$$\frac{m_1\, d\lambda}{d'(p-1)} = \alpha_1 \quad \text{und} \quad \frac{m_2\, d\lambda}{d'(p-1)} = \alpha_2.$$

Dann wird

$$\frac{\alpha_1}{(\lambda-\lambda_1)^2} + \frac{\alpha_2}{(\lambda-\lambda_2)^2} = 1.$$

Das Experiment gibt unmittelbar die Wurzeln dieser Gleichung, d. h. die Wellenlängen die den Maxima und den Minima entsprechen. Wir bezeichnen sie durch λ', λ'', λ''', λ^{IV}.

Die Koeffizienten der Gleichung lassen sich leicht nach den bekannten Wurzeln ausrechnen. Da es bequem ist nicht die Größen λ' usw., sondern die Entfernungen der Maxima und Minima von λ_1 und λ_2 zu bestimmen, so führen wir diese Größen, d. h. $\delta' = \lambda_1 - \lambda'$; $\delta'' = \lambda'' - \lambda_1$; $\delta''' = \lambda_2 - \lambda'''$; $\delta^{IV} = \lambda^{IV} - \lambda_2$ ein.

Dann erhalten wir vier Gleichungen:

$$\delta' - \delta'' - \delta''' - \delta^{VI} = 0. \tag{4}$$

$$\alpha_1 = \delta' \delta'' \left[1 + \frac{\delta' - \delta''}{\lambda_2 - \lambda_1} - \frac{\delta''' \delta^{IV}}{(\lambda_2 - \lambda_1)^2}\right]. \tag{5}$$

$$\alpha_2 = \delta''' \delta^{IV} \left[1 + \frac{\delta' - \delta''}{\lambda_2 - \lambda_1} - \frac{\delta' \delta''}{(\lambda_2 - \lambda_1)^2}\right]. \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned} &(\lambda_2 - \lambda_1)^3(\delta' - \delta'') + (\lambda_2 - \lambda_1)^2(\delta' - \delta'')^2 - \\ &(\lambda_2 - \lambda_1)(\delta' - \delta'')(\delta' \delta'' + \delta''' \delta^{IV}) + 2\,\delta' \delta'' \delta''' \delta^{IV} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Würde nur eine Absorptionslinie existieren, so hätten wir — analog dem angeführten — zwei Gleichungen, von denen die erste die Symmetrie der Erscheinung zu beiden Seiten der Absorptionslinie darstellen würde; die zweite würde die einzige Konstante bestimmen, die den obigen α_1 und α_2 analog ist. Bei zwei Absorptionslinien ist alles selbstverständlich komplizierter. Die Größen α_1

und α_2 erhalten ein Korrektionsglied in geraden Klammern. Trotzdem bestimmen sich die Größen α_1 und α_2 bequem aus experimentellen Daten; aus α_1 und α_2 bestimmen sich nachher die Konstanten m_1 und m_2. Ungenau ist nur die Bestimmung der Größe $\delta' - \delta''$, die als Differenz zweier kleiner Zahlen δ' und δ'' auftritt. Jedoch kann auch diese Größe viel genauer aus Gleichung (7) bestimmt werden, wo Produkte statt Differenzen auftreten.

Benutzen wir diese letzte Bemerkung, so können wir, wenn nur Gleichung (3) anwendbar ist, λ_1 ausrechnen, ohne sie unmittelbar zu messen; es ist nämlich:

$$\lambda_1 = \frac{\lambda' + \lambda''}{2} + \delta' - \delta''.$$

Diese Möglichkeit ist sehr wichtig, um die Verschiebungen von λ_1 und λ_2, welche bei Veränderungen der Dampfdichte und der Temperatur eintreten, zu verfolgen, da es oft schwierig ist, die Mitte der verschwommenen Absorptionslinie unmittelbar auszumessen. $\delta' - \delta''$ kommt in der letzten Formel nur als Korrektionsglied vor, und eine ungefähre Kenntnis der Mitte der Absorptionslinie genügt, um diese Größe mit ausreichender Genauigkeit zu bestimmen.

Ist Gleichung (3) nicht anwendbar, so wird dies eine Veränderlichkeit von α_1 und α_2 zur Folge haben. Dann muß man die Gleichung ändern. Es ist zum Beispiel möglich, daß man in unmittelbarer Nähe der Absorptionslinien die Gleichung (2) anwenden muß. Auch in diesem Falle kann die obige Methode angewandt werden und man kommt zu bemerkenswerten Resultaten, die ich jetzt nicht näher erörtern werde.

Der Vorzug der beschriebenen Methode, soweit sie hier skizziert wurde, liegt in der bequemen spitzen Form der Maxima und Minima und in der damit verbundenen Möglichkeit der genauen Messung der ihnen entsprechenden Wellenlängen. Sehr wichtig ist auch der Umstand, daß die Wanderung der Streifen bei Temperaturänderungen (wenn letztere nicht zu groß sind) keinen Einfluß auf das Endresultat hat. In der Tat ist es leicht einzusehen, daß eine kleine Verschiebung der Streifen nur unbedeutend kleinen Änderungen der Größe $d'(p - 1)$ äquivalent ist.

Messungen habe ich nach dieser Methode noch nicht ausgeführt, doch eine qualitative Prüfung alles dessen, was die Theorie verlangt, hat stattgefunden; insbesondere konnte festgestellt werden, daß die Maxima und Minima wirklich eine für die Messungen sehr bequeme spitze **V**-Form haben.

Dem Wesen nach entspricht diese Methode der Methode der Achromotisierung der Interferenzstreifen bei großem Gangunterschied, welche Wood[7]) auf die Na-Dämpfe angewandt hat. Noch früher wurde diese Methode von Gouy[8]) angegeben, der auch die Bemerkung gemacht hat, daß die Interferenzstreifen auch bei großen Gangunterschieden im Spektroskop wieder auftreten müssen, wenn man in einen Arm des Interferometers einen Körper mit entsprechend gewählter großer Dispersion einführt.

St. Petersburg, Universität Physikalisches Institut.

Anmerkungen.

1) R. W. Wood, Phil. Mag. **8.** 293. 1904.

2) W. Natanson, Bull. de l'Acad. de Sc. de Cracovie. 330. 1907; Bremenkamp, Arch. Néerl. **13.** 316. 1908.

3) Puccianti, Nuovo Cimento. **2.** 1. 1901; Memor. della Soc. d. Spettrosc. Italiani **33.** 133. 1904.

4) St. Loria, Ann. d. Ph. **29.** 614; **30.** 240. 1909.

5) Dieses Gitter hat mir für längere Zeit Herr Prof. Dr. Tereschin verliehen, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen innigsten Dank aussprechen mir erlaube.

6) L. Geiger, Ann. d. Ph. **23.** 758; Nachtrag **24.** 597. 1907.

7) R. W. Wood, Phil. Mag. **8.** 324. 1904.

8) Gouy, C. R. **120.** 1039. 1895.

Eingegangen 8. Mai 1910.

Ein biologisches Entwicklungsverfahren für Pigmentdrucke.

Von

Leo Jacobsohn (Charlottenburg).

Überblickt man die verschiedenen technischen Verfahren, die für die Photographie praktische Bedeutung gewonnen haben, so wird man finden, daß die in Anwendung kommenden Methoden im wesentlichen auf drei Arten chemisch-physikalischer Prozesse zurückzuführen sind. Das direkte Kopierverfahren beruht auf der Schwarzung des dem Lichte ausgesetzten Chlorsilbers, die Negativentwicklung basiert auf der Reduktion des belichteten Bromsilbers zu metallischem Silber, während dem Pigmentprozeß die Eigenschaft der belichteten Chromatgelatine, ihre Löslichkeit in warmem Wasser zu verlieren, zu Grunde liegt.

Das von mir auf Grund theoretischer Vorstellungen gefundene

Verfahren, das als ein biologisches bezeichnet werden darf, lehnt sich an den Chromgelatineprozeß an, ist jedoch dem Wesen nach von diesem gänzlich verschieden. Ausgehend von der erwähnten bekannten Eigenschaft der Chromatgelatine suchte ich nach anderen Methoden, die eine Trennung der belichteten von der unbelichteten Gelatine ermöglichten.

Der Weg hierzu schien mir in der Zugehörigkeit der Gelatine zu der großen Gruppe der Eiweißkörper zu liegen. Wenn auch die chemische Natur der Gelatine noch nicht ganz feststeht, so wissen wir, daß sie als organisches Gewebsderivat ein eiweißartiger Körper ist. Als solcher gibt sie mehrere Reaktionen, die den Eiweißkörpern generell zukommen. Nun ist es eine den Eiweißsubstanzen zukommende und für sie charakteristische Eigentümlichkeit, von proteolytischen Fermenten angegriffen, d. h. verdaut zu werden.

Eiweißlösende Fermente sind in den Verdauungssäften des Tierkörpers enthalten und finden sich bei den höher organisierten Lebewesen im Magen und den oberen Darmabschnitten. Der wirksame Bestandteil des Magensaftes ist das Pepsin, während im Darme ein anderes eiweißspaltendes Ferment, das Trypsin, vorhanden ist.

Die Spaltungen, die mit Hilfe des Pepsins, Trypsins und anderer Fermentsubstanzen im Tierkörper zustande kommen, sind für die Ernährung des Individuums von größter Bedeutung. Alles Eiweiß, das mit der Nahrung in Form von Fleisch, Eiern, Mehlprodukten usw. aufgenommen wird, unterliegt im Magendarmkanal der Einwirkung proteolytischer Fermente, die das unlösliche Eiweiß durch Peptonisierung in eine lösliche Modifikation überführen und dann unter Bildung von Aminosäuren weiter abbauen.

War es nun durch die Tatsachen des Pigmentdruckes bekannt, daß die belichtete Chromatgelatine eine Änderung des physikalischen Verhaltens im Sinne des Wasserunlöslichwerdens erfährt, so schien es mir untersuchenswert, ob nicht parallelgehend eine Änderung des chemischen Verhaltens eintritt, derart, daß die belichtete Chromatgelatine ihre Verdaubarkeit einbüßt.

Um den Einfluß der Belichtung auf das peptische Verhalten der Gelatine festzustellen, ging ich so vor, daß ich Bromsilbertrockenplatten 9×12, deren Schicht aus einer Gelatinesilberemulsion besteht, in 3%iger Kaliumbichromatlösung sensibilisierte und nach erfolgtem Trocknen in 6—7 Streifen zerlegte.

Um Mißverständnissen zu begegnen, möchte ich bemerken, daß das Bromsilber bei meinen Versuchen weder photoaktiv noch che-

misch irgendwie in Betracht kommt. Ich wählte zunächst die Trockenplatten, weil sie die Herstellung gleichmäßiger Gelatineschichten ersparen und durch den Zusatz einer trübenden Substanz Lösungsverschiedenheiten leicht erkennen lassen. Ein Teil der sensibilisierten Gelatineplättchen wurde 2 Minuten diffusem Tageslicht ausgesetzt, während die übrigen Plättchen im Dunkeln aufbewahrt wurden. Nach kurzer Wässerung wurden die belichteten wie unbelichteten Scheiben in Reagenzgläser getan, die mit 1 $^0/_0$iger Pepsinlösung unter Zusatz von 12 Tropfen Salzsäure pro 100 ccm gefüllt wurden. [Ich bediente mich bei meinen Versuchen fast ausschließlich des Pepsin puriss. von Grübler (Leipzig), das ich wegen seiner energischen Wirkung und Haltbarkeit besonders empfehlen kann. Ein gutes Präparat ist auch das Pepsin pur. inlamell. absol. von Merck, während die im Handel erhältlichen pulverförmigen Pepsine weniger wirksam und haltbar sind.]

Laßt man in der angegebenen Versuchsanordnung die kurz gewasserten Trockenplattenstreifen bei Zimmertemperatur oder besser noch in der Nähe des Ofens stehen, so bemerkt man nach etwa 1 Stunde, daß die gequollene Oberfläche des unbelichteten Plättchens eigentümlich aufgelockert erscheint und sich zwischen den Fingern glitschig anfühlt. Bald darauf werden die Randpartien dünner und etwas transparenter als die zentralen Partien. Die Gelatine ist angedaut. Indem der Verdauungsprozeß an der unbelichteten Gelatine weiter fortschreitet, ist im ganzen nach 2—3 Stunden völlige Lösung eingetreten, so daß das blanke Glasplättchen inmitten einer durch die in Freiheit gesetzten Silbersalze milchig getrübten Pepsinlösung steht. Im Gegensatz hierzu ist der belichtete Streifen völlig unverändert. Die Oberfläche der Gelatine ist hier nicht angegriffen und die Fermentlösung ist klar geblieben. Ein gleichzeitig angestellter Kontrollversuch ergab, daß spontanes Schmelzen der Gelatine nicht eingetreten war.

Die Schnelligkeit der peptischen Lösung der unbelichteten Gelatine ist ganz wesentlich von der jeweiligen Reaktionstemperatur abhängig. Das Temperaturoptimum liegt für Pepsin bei 40° C, ist also oberhalb des Schmelzpunktes der Gelatine. Will man demgemäß im Thermostaten Verdauungsversuche anstellen, so ist es nötig, die Gelatine vorher zu härten, d. h. für mittlere Wärmegrade unlöslich zu machen. Durch die Härtung oder Gerbung der Gelatine, die man durch Baden der Platten in 10 $^0/_0$iger Formalinlösung (4 Minuten) erreicht, wird die Gelatine für heißes Wasser unlöslich, während

die peptische Verdaubarkeit nicht gestört wird. Ich werde auf diesses in theoretischer Hinsicht wichtige Verhalten der Gelatine noch einmal zu sprechen kommen. Bei Brutschranktemperaturen (39^0) wird die nicht belichtete Gelatineschicht bereits in 20—30 Minuten verdaut.

Auf Grund der gefundenen Eigenschaft der Gelatine war ich imstande Kopien mit Verzicht auf Halbtöne herzustellen. Ich wählte eine Schattenbildpostkarte, die ich mit der Schicht nach unten auf eine sensibilisierte Trockenplatte in der Sonne 3 Minuten kopierte und dann in die Pepsinsalzsäurelösung brachte. Nach 9 Stunden war die Platte fertig herausgearbeitet. Die vom Lichte getroffenen Stellen blieben erhalten, während die ungeschützten Partien verdaut waren, so daß hier das klare Glas zutage trat. Ich erhielt so eine Umkehrung der ursprünglichen Tonwerte.

Die erhaltenen Gelatinepartien heben sich gegen den Glashintergrund in scharfen Konturen ab. Sie sind gleichsam wie mit einem Messer herausgeschnitten. Hierin liegt ein rein äußerlicher Unterschied gegenüber der Warmwasserlösung, bei der wenigstens in dickeren Gelatineschichten die Trennungslinien weniger scharf hervortreten.

Bei meinen späteren Versuchen habe ich an Stelle der Pepsinlösung auch mehrfach menschlichen Magensaft, den ich durch Anwendung des Magenschlauches gewonnen habe, angewandt und hiermit die gleichen Resultate gewonnen. Indessen wirkt der Magensaft weniger energisch eiweißlösend, so daß sich die Reaktionszeit bei Verwendung von menschlichem Magensaft etwa um das Dreifache verlängert. Ähnliche Resultate wie mit Pepsin lassen sich auch mit Trypsin erhalten, das jedoch nur in alkalischer Lösung wirksam ist.

Nach diesen Versuchen ging ich dazu über, mit Hilfe des Pigmentprozesses photographische Kopien nach Negativen herzustellen. Ich wählte hierzu die Pigmentfolien der N. P. G., welche für die Pepsinentwicklung infolge ihrer wasserundurchlässigen Unterlage besonders geeignet sind. Ich belichtete einen in $3^0/_0$iger Kaliumbichromatlösung mit Zusatz von etwas Glyzerin sensibilisierten Pigmentfilm unter einem Glasnegativ 9×12 mit dem Vogelschen Photometer in üblicher Weise, wässerte ihn und legte ihn in eine Schale mit Pepsinflüssigkeit. Von Zeit zu Zeit wurde das Fortschreiten der Entwicklung kontrolliert. Es lösten sich zunächst die den Lichtern des Originals entsprechenden Stellen, sodann die Halb-

töne. Nach 7 Stunden war die Kopie fertig. Die Zimmertemperatur betrug 19° C. Nach kurzem Abspülen in lauem Wasser wurde das Bild zum Trocknen aufgehängt. Was die Qualität des fertigen Bildes anbetrifft, so steht dasselbe in Zeichnung und Tonwerten einem guten Kohledruck in keiner Weise nach.

Nimmt man statt der Pigmentfolien ein Pigmentpapier, so erwachsen beim einfachen sowie doppelten Übertrag dem Pepsinverfahren gewisse Schwierigkeiten, indem die von der Rückseite einwirkende Fermentlösung häufig eine Loslösung der Pigmentschicht von der Unterlage bewirkt. Am besten gelingt der Prozeß bei Verwendung von Pigmentpapier bei Übertragung auf eine Glasplatte oder Zelluloidfolie. Es ist hier wohl noch eine bessere technische Durchbildung des Pepsinverfahrens nötig. Ich rate daher zur Einarbeitung in die Methode die im Handel erhältlichen Pigmentfolien der N. P. G. (Berlin) zu nehmen.

Durch Einführung peptischer Fermente in den Chromgelatineprozeß glaube ich ein prinzipiell neues Verfahren gefunden zu haben, indem zum ersten Male in der Photographie biologische Reaktionen in Anwendung kommen. Von dem üblichen Pigmentdruck unterscheidet sich die Pepsinentwicklung durch folgende Merkmale. Beim Pepsinverfahren handelt es sich nicht um einfache Lösung im physikalischen Sinne, sondern um völlige Zersetzung der Gelatine unter Bildung von Eiweißabbauprodukten Leuzin, Tyrosin und andere Aminosäuren), welche sich chemisch und mikroskopisch nachweisen lassen. Ein anderer bemerkenswerter Unterschied meiner Methode gegenüber dem üblichen Pigmentverfahren ist darin gelegen, daß das peptische Ferment noch Gelatinepartien anzugreifen vermag, die für heißes Wasser unlöslich geworden sind. So konnte ich einen mehrfach überlichteten Druck, der selbst der Einwirkung von kochendem Wasser 30 Minuten lang widerstand, noch in Pepsinlösung bei Brutschranktemperatur in einigen Stunden herausarbeiten. Allerdings scheint auch die Pepsinwirkung ihre Grenze an der Länge der vorausgegangenen Belichtung zu haben, indem ein 2 Stunden hindurch belichteter Gelatinestreifen noch nach 48 Stunden ungelöst blieb und nur ganz geringe Spuren peptischer Einwirkung zeigte. Bemerkenswert für die Wirkungsweise des Pepsins ist auch die Tatsache, daß Formalin die unbelichtete Gelatine wohl vor Wärmelösung, nicht aber gegen peptische Verdauung zu schutzen vermag.

Suchen wir uns die Tatsache der Pepsinfestigkeit der belichteten

Chromatgelatine theoretisch zu erklären, so wird man a priori mit zwei Möglichkeiten rechnen müssen. Einmal ist es denkbar, daß die aufgehobene peptische Angreifbarkeit der Gelatine nur ein anderer Ausdruck ihrer aufgehobenen Quellbarkeit und Löslichkeit ist. Da Fermentreaktionen der Gegenwart von Wasser bedürfen, würde man sich für unseren speziellen Fall vorzustellen haben, daß das Fermentmolekül an den belichteten Chromgelatinekörper nicht herankommt und so keine peptischen Wirkungen zu entfalten vermag. Es würden für diesen Fall ähnliche Verhältnisse wie bei dem direkten Negativduplikatverfahren nach Eder-Pizzighelli vorliegen, da auch hier der Entwickler von den belichteten Teilen abgestoßen wird und dort das belichtete Silber nicht zu reduzieren vermag.

Die andere Möglichkeit, die ich für die wahrscheinlichere halte, wäre die, daß die Pepsinfestigkeit auf einer chemisch-physikalischen Veränderung der belichteten Gelatine beruht. In bezug auf den Chemismus der Lichteinwirkung auf Chromatgelatine wird nach dem Vorgange Eders für gewöhnlich angenommen, daß die Unlöslichkeit der belichteten Gelatine auf einer Oxydierung nach erfolgter Reduktion des Kaliumbichromat beruhe, während Duby die Änderung des physikalischen Verhaltens der Gelatine auf „allotropische oder dimorphe molekulare Veränderungen“ bezieht.

Wie dem auch sei, ob man mit chemischen oder physikalischen Veränderungen der Gelatine rechnet, wird man unter Zugrundelegung der modernen Anschauungen über das Wesen der Fermentwirkung annehmen müssen, daß bei der streng spezifischen Wirkungsweise der Fermente das Pepsinmolekül in der belichteten Chromatgelatine keine Angriffsflächen mehr findet oder, um im Bilde der Ehrlichschen Theorie zu bleiben, daß das Fermentmolekül keinen passenden Rezeptor mehr findet. Eine Fermentwirkung kann jedoch nur zustande kommen, wenn die haptophore Gruppe des Fermentmoleküles in dem Rezeptor des Fermentsubstrates verankert wird.

Wie Pasteur an dem klassischen Beispiel der optisch inaktiven Weinsäure, die durch Gärung von zwei verschiedenen Bakterienarten in eine rechtsdrehende α- und linksdrehende β-Weinsäure zerlegt wird, zeigen konnte, sind die Fermentwirkungen so streng spezifisch, daß für unseren speziellen Fall stereochemische Veränderungen der Gelatine genügten, um den Verlust der peptischen Angreifbarkeit zu erklären. Ich glaube, daß die gefundene Eigenschaft der Chromatgelatine auch für die Theorie der Fermentwirkung zu verwerten ist,

indem wohl zum erstenmal gezeigt werden konnte, daß durch kurze Belichtung des Fermentsubstrates das Zustandekommen einer Fermentreaktion verhindert wird.

Welche Vorzüge bietet nun das Pepsinverfahren gegenüber dem gewöhnlichen Pigmentprozeß? Da, wie erwähnt, das Ferment noch Gelatinepartien zu lösen mag, die durch heißes Wasser nicht mehr gelöst werden können, so kann durch Anwendung des Pepsinverfahrens noch mehrfache Überlichtung ausgeglichen werden. Ich habe gerade gefunden, daß derartig überlichtete, entsprechend länger entwickelten Drucke besonders feine Zeichnung und Modulierung zeigen. Überhaupt, glaube ich, kann durch Änderung der Temperatur sowie der Pepsinkonzentration und eine hierdurch bedingte zeitliche Verzögerung der Entwicklungsdauer um Stunden bis Tage eine sehr feine Abstufung der Töne erreicht werden. Eine gewisse Überlegenheit des Pepsinverfahrens liegt auch darin, daß die Erwärmung der Flüssigkeit nicht unbedingt notwendig ist, da das Pepsin auch bei Zimmertemperatur wirksam ist. Diesen Vorzügen stehen andere Nachteile gegenüber. Einmal wird der Kopierprozeß durch die Einführung des Pepsins verteuert, andererseits erfordert er längere Zeit.

Aus diesen Gründen glaube ich, wird das Pepsinverfahren in praxi im allgemeinen nicht mit dem einfach und schnell arbeitenden bisherigen Pigmentprozeß konkurrieren können. Speziellere Anwendungsmöglichkeiten für das Pepsinverfahren werden sich da finden, wo besondere Wirkungen von dem Bilde verlangt werden, so besonders in der künstlerischen Photographie und in der Illustrationstechnik.

Auf ein anderes Anwendungsgebiet möchte ich noch hinweisen, es ist dies die Reliefphotographie. Indem das peptische Ferment erhebliche Tiefenwirkungen zu entfalten vermag, kann man bei Verwendung dickerer Gelatineschichten durch Verdauung der unbelichteten Partien Matrizen herstellen, die nach Gypsausguß ein mehr oder minder vollkommenes Relief geben.

Über die praktische Bedeutung der gefundenen Pepsingelatinereaktion für die innere Medizin werde ich an anderer Stelle berichten.

(Eingegangen am 1. Mai 1910.)

Die Beschleunigung des Ausbleichens von Farbstoffen durch aromatische Verbindungen.

Von

G. Kümmell.

Bekanntlich wird die Lichtempfindlichkeit mancher lichtunechter Farbstoffe durch den Zusatz von Substanzen, wie Terpentinöl, ätherischen Ölen u. a., mehr oder minder stark erhöht; namentlich hat sich Anethol in dieser Hinsicht als außerordentlich wirksam erwiesen. Wie indessen diese Erscheinung mit der Konstitution des Sensibilisators zusammenhängt und worauf dessen Wirksamkeit beruht, ist bis jetzt noch nicht genauer untersucht worden. Im folgenden soll ein kleiner Beitrag hierzu geliefert werden.

Um einen unmittelbaren Vergleich zwischen der Wirkung verschiedener derartiger Substanzen zu erhalten, habe ich versucht, die Wirksamkeit zahlenmäßig zum Ausdruck zu bringen, indem ich die Empfindlichkeit der Präparate mit einer Substanz von stets gleichmäßiger Empfindlichkeit verglich; diese Substanz mußte außerdem leicht reproduzierbar sein. Diesen Bedingungen entsprach Chromatpapier, wenn es stets in genau derselben Weise hergestellt wurde. Ich verfuhr dazu in folgender Weise: 60 g Ammoniumbichromat und 10 g Natriumkarbonat wurden in 1 l Wasser aufgelöst und zum Gebrauch jedesmal 1 Teil dieser Lösung mit 2 Teilen Alkohol versetzt. Nachdem die Lösung auf die Temperatur von 15^0 gebracht war, wurde dünnes Schreibpapier 1 Minute darin gebadet, nach dem Herausnehmen mit Fließpapier von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und im Dunkeln bei Zimmertemperatur getrocknet. Infolge des Alkoholzusatzes ist das Papier innerhalb 1 Stunde trocken und gerade hierin liegt ein wesentlicher Punkt für eine gleichmäßige Empfindlichkeit, da diese, auch wenn das Papier in luftdicht schließender Büchse aufbewahrt wird, ziemlich schnell, innerhalb von 24 Stunden um etwa 15$^0/_0$, abnimmt. Das Chromatpapier wurde deshalb auch immer möglichst frisch verwendet und keinenfalls später als 12—15 Stunden nach der Herstellung benutzt. Das frische Präparat zeigte eine recht konstante Empfindlichkeit, wie durch wiederholte Prüfung nachgewiesen werden konnte. Die Messung geschah mit einer Bogenlampe, die mit gleichmäßiger

Spannung und Stromstärke brannte und bei 12 Amp. und 45 Volt eine photometrisch bestimmte Lichtstärke von 1200 Hefnereinheiten hatte. Bei der Belichtung des Chromatpapieres durch diese Bogenlampe zeigte sich, daß im Mittel eine Lichtmenge von $1{,}8 \cdot 10^6$ H. m. s. nötig ist, um auf dasselbe einen eben sichtbaren Eindruck hervorzubringen; der reziproke Wert dieser Zahl, $5{,}6 \cdot 10^{-7}$, würde dann also die Lichtempfindlichkeit des Chromatpapieres gegenüber dem Bogenlicht darstellen.

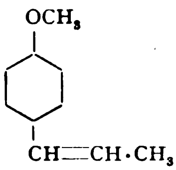
Die zur Untersuchung benutzten Farbstoffe wurden in Kollodium oder Gelatine (für Wasserstoffsuperoxyd als Sensibilisator) gelöst und auf Papier übertragen. Gleichmäßige Konzentration mußte natürlich innegehalten werden; sie wurde so gewählt, daß das trockene Präparat gerade $^1/_{100}$-n. war; z. B., da das spezifische Gewicht des trockenen Kollodiums nicht viel von 1 verschieden ist, fügte ich zu 10 g einer 4 $^0/_0$igen Kollodiumlösung 0,4 ccm einer $^1/_{100}$-n. Farbstofflösung. Mit den Lösungen übergoß ich Glasplatten, nachdem sie vorher mit einem Unterguß von Paragummilösung versehen waren, und zwar kamen 10 g Kollodiumlösung auf den Quadratdezimeter. Das nach dem Trocknen daraufgeklebte Papier ließ sich später mit der Kollodiumschicht leicht abziehen und lieferte gleichmäßige, glatte Präparate. Die außerordentlich dünne Schicht Paragummi stört in keiner Weise; wenn ich sie auch anfänglich durch Benzol entfernt hatte, so ließ ich sie später doch bestehen, da irgendein schädlicher Einfluß durch sie nicht nachzuweisen war.

Zur Vergleichung der Lichtempfindlichkeit der Farbstoffschichten mit dem Chromatpapier dienten, ihrer Handlichkeit wegen, Vogelsche Skalenaktinometer. Freilich geben diese ja je nach der benutzten Lichtquelle verschiedene Resultate; da aber hier immer dieselbe, nämlich unmittelbares Sonnenlicht, einwirkte, konnte hierdurch kein Fehler entstehen. Denn die verschiedene Farbenempfindlichkeit der einzelnen Präparate erwies sich als ohne Einfluß; die Bestimmung der Aktinometerkonstanten im Sonnenlicht ergab sowohl mit Chromatpapier wie mit Papier, das mit Cyaninkollodium überzogen war, dieselben Zahlenwerte, obgleich doch das erstere gegen blaues, das zweite gegen gelbes Licht am empfindlichsten ist. Übrigens ist auch der Einfluß verschiedener Lichtquellen nicht allzu groß, so wurde bei einem Aktinometer im Sonnenlicht die Konstante zu 1,24, bei Bogenlicht zu 1,26 gefunden. Die Genauigkeit, die sich mit den Skalenaktinometern erzielen läßt, ist allerdings nicht sehr groß; da die Zunahme für den Grad des Aktinometers 30 $^0/_0$

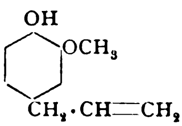
ergibt, kann die erzielte Genauigkeit höchstens die Hälfte, 15 %, betragen. Wenn man aber wiederum erkennt, von wieviel Zufälligkeiten die Lichtempfindlichkeit der Farbstoffschichten abhängt (ich nenne nur Luftfeuchtigkeit beim Belichten und Temperatur beim Trocknen des Kollodiums), so wird man sich einstweilen damit zufrieden geben können. Ich verwendete immer 3 möglichst übereinstimmende Aktinometer gleichzeitig, eins wurde mit dem Chromatpapier, die beiden anderen mit demselben Farbstoffpräparat beschickt; sie wurden nebeneinander senkrecht gegen die einfallenden Sonnenstrahlen aufgestellt und lieferten so bei jedem Versuch gleich zwei Werte für die Empfindlichkeit des Präparates. Die Konstanten der Instrumente wurden ebenfalls im Sonnenlicht bestimmt, sie waren ziemlich gleich: 1,242; 1,260; 1,234; Mittelwerte aus einer großen Zahl verschiedener Beobachtungen, die übrigens nur wenig untereinander abwichen.

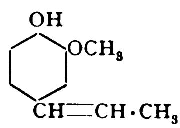
Als Farbstoffe nahm ich Erythrosin, Methylenblau und Cyanin, also Substanzen, die in jeder Beziehung voneinander sehr verschieden sind.

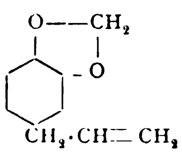
Bei der Auswahl der Sensibilisatoren ging ich vom

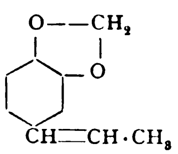
Anethol


aus und untersuchte weiter

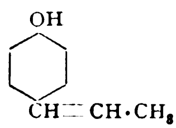
Eugenol


und
Iso-Eugenol


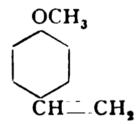
Safrol


und
Iso-Safrol


ferner

Anol (Propenylphenol)


und schließlich

Vinylanisol  .

Vorversuche zeigten, daß die Menge des zugefügten Sensibilisators groß sein muß gegenüber der des Farbstoffes; so ergibt sich nur eine geringe Steigerung der Empfindlichkeit, wenn beide von gleicher Konzentration sind, dann aber steigt mit zunehmender Konzentration des Sensibilisators die Empfindlichkeit an, um bei der 10fach-molekularen Menge einen Wert zu erreichen, der bei weiterem Zusatz keine größere Steigerung mehr erfährt. Ich habe daher nur anfänglich den Einfluß des Sensibilisators in verschiedenen Konzentrationen geprüft und mich später darauf beschränkt, seine Konzentration 25 mal so groß zu wählen wie die des Farbstoffes; die in der Tabelle angegebenen Zahlen gelten für diese Konzentration.

Zum Vergleich wurde auch die Empfindlichkeit des reinen Farbstoffes in Kollodium untersucht; außerdem habe ich noch die der Neuhaußschen Kombination geprüft, der die Farbstoffe in Gelatine einträgt und mit 3 %iger ätherischer Wasserstoffsuperoxydlosung sensibilisiert.

Die Zahlen sind Mittelwerte aus einer größeren Zahl, teilweise recht voneinander abweichender Beobachtungen, für jede einzelne war gewöhnlich das Präparat jedesmal frisch bereitet. Nur für Erythrosin mit Anol ist es mir unmöglich gewesen, mehr als zwei Beobachtungen mit demselben Präparat zu machen, da die geringe Menge des mir zur Verfügung stehenden Sensibilisators für ein weiteres Präparat nicht reichte; dementsprechend ist diese Zahl unsicherer wie die anderen und als solche durch einen * gekennzeichnet. Die Zahlen sind auf Chromatpapier = 100 bezogen,

	Reine Substanzen	Anethol	Eugenol	Iso-Eugenol	Safrol	Iso-Safrol	Anol	Vinylanisol	Wasserstoffsuperoxyd
Cyanin	26	25	29	33	12	13	216	30	—
Methylenblau	1,9	7	3	1,4	0,9	1,3	13	26	8
Erythrosin	1,6	11	4	6	0,9	1,1	13,5*	19	8

drücken also die Lichtempfindlichkeit der einzelnen Präparate in Prozenten von der des Chromatpapieres aus.

Geht man bei der Betrachtung der Zahlen wieder vom Anethol aus, so ergibt sich, daß dieses die Farbstoffe Methylenblau und Erythrosin 4, bzw. 7mal so empfindlich macht, wie im reinen Zustand, während es auf Cyanin keinen Einfluß auszuüben scheint. Eugenol sensibilisiert viel weniger, dagegen scheinen sich Methylenblau und Erythrosin gegen Eugenol und Iso-Eugenol ziemlich verschieden zu verhalten, möglicherweise auf Grund der anderen Konstitution des ungesättigten Restes, der beim ersteren das Allyl, beim zweiten das Propenyl ist. Auf Cyanin wirken beide nur sehr wenig.

Safrol und Iso-Safrol wirken merkwürdigerweise nicht fördernd, sondern abschwächend, alle 3 Farbstoffe sind durch sie lichtechter geworden. Bei den Eugenolen und den Safrolen zeigte sich außerdem noch die Erscheinung, daß die Stellen, an denen der Farbstoff ausblich, eine bräunliche Färbung annahmen. Offenbar werden die Substanzen selbst durch das Licht zersetzt. Der Nachweis gelang mir bei Eugenol, indem dieses, auch ohne Farbstoff ins Kollodium gebracht, im Lichte bräunlich wurde und dabei eine Lichtempfindlichkeit von 0,4 % von der des Chromatpapieres ergab. Es ist demnach rein unempfindlicher wie im Gemisch mit dem Farbstoff.

Eine Betrachtung der Konstitution dieser 5 Sensibilisatoren läßt erkennen, daß der befördernde Einfluß mit zunehmendem Molekulargewicht in dieser Reihe abnimmt. Es schien mir deshalb der Mühe wert, zu untersuchen, ob eine dem Anethol verwandte Substanz von kleinerem Molekulargewicht vielleicht noch stärker wirksam ist wie dieses. Zu dieser Gruppe gehört noch das Anol, bei dem der Methoxylrest des Anethols durch Hydroxyl ersetzt ist. Ich verdanke diese Substanz, die sehr schwierig darzustellen und im Handel nicht zu haben ist, der Liebenswürdigkeit meines Kollegen Störmer, der mir bereitwilligst eine kleine Menge davon herstellte. In der Tat erwies sich das Anol noch als ein stärkerer Beschleuniger wie das Anethol, indem es nicht nur die Lichtempfindlichkeit des Methylenblaus und Erythrosins erhöht, sondern namentlich außerordentlich stark auf das Cyanin wirkt. Dessen Empfindlichkeit wurde auf das 8fache gesteigert und das Präparat konnte deshalb nur bei schwacher, künstlicher Beleuchtung hergestellt werden! Weiterhin kam hier das niedrigere Homologe des Anethols, das Vinylanisol, in Betracht, das sich ebenfalls als wirksamer wie das

Anethol erwies. Nun hätte ich gern noch das Homologe des Anols, das Vinylphenol, in den Bereich meiner Untersuchung gezogen, leider war aber diese Substanz nirgends zu haben und auch ein Versuch, es darzustellen, lieferte eine so klägliche Ausbeute, daß ich nichts damit anfangen konnte.

Schließlich sollte noch die Frage entschieden werden, auf welcher Reaktion der beschleunigende Einfluß aller dieser Substanzen begründet ist. Für reine Farbstoffe ebenso wie in Kollodium oder Gelatine eingetragene, kann wohl ein Zweifel kaum bestehen, daß das Licht als Oxydationsbeschleuniger wirkt. Dagegen ist die Entscheidung über die Wirksamkeit der zugefügten Verbindungen nicht so leicht zu treffen, da von vornherein keineswegs ausgeschlossen erscheint, daß die Substanz durch die Belichtung zerfällt und nun durch Reduktion den Farbstoff zerstört. Hierbei hätte dann die Leukoverbindung entstehen müssen; ich versuchte deshalb, den ausgebleichten Farbstoff zu regenerieren, indem ich auf Milchglasplatte aufgegossenes, mit dem Sensibilisator versetztes und belichtetes, also ausgebleichtes Farbstoffkollodium mit verdünnter Permanganatlösung behandelte. Eine Regeneration war aber selbst nach stundenlanger Einwirkung nicht zu beobachten. Dagegen läßt sich eine Leukoverbindung, in Kollodium auf Milchglasplatte gebracht, mit dem Permanganat in ein paar Minuten in den Farbstoff überführen. Schon hieraus dürfte hervorgehen, daß das Ausbleichen jedenfalls nicht durch Reduktion bewirkt wird; den Beweis aber, daß es sich um Oxydation handelt, lieferte folgender Versuch. Die Mischung (Anethol oder Vinylanisol als Sensibilisator) wurde wieder auf Milchglasplatte aufgetragen und belichtet, nach dem Ausbleichen wurde sie in der wässerigen Lösung einer beliebigen Leukobase gebadet. Nach kurzer Zeit bildete sich an den belichteten Stellen der Farbstoff der Leukobase, während die unbelichteten ihre frühere Färbung nicht änderten. Es ließ sich so jeder beliebige Farbstoff regenerieren und ich erhielt z. B. auf ausgebleichtem Erythrosin Methylenblau, auf ausgebleichtem Methylenblau Methylviolett u. dgl. m. Auf diese Weise konnte ich recht bunte Farbenzusammenstellungen erzielen, denn der aus der Leukobase gebildete Farbstoff ließ sich, wenn er lichtempfindlich war, wieder im Lichte ausbleichen und durch einen neuen ersetzen und so fort. (Sollte es nicht möglich sein, auch farbige Diapositive auf diese Weise herzustellen?) Jedenfalls ist also auch beim Zusatz eines Sensibilisators das Ausbleichen ein Oxydationsvorgang und man wird sich dessen Wirkung so erklären

können, daß er als Sauerstoffüberträger wirkt, und daß dabei aus dem Farbstoff Superoxyde entstehen, indem dieser unter der Mitwirkung des ersteren sich im Lichte mit halbaufgespaltenen Sauerstoffmolekülen verbindet, ähnlich wie sich auch Phosphor, Terpentinöl und andere sich von selbst oxydierende Substanzen verhalten. Es dürfte demnach durch diese Versuche die von Nernst[1]) vermutete Bildung von halbaufgespaltenen Sauerstoffmolekülen —o—o— im Lichte ebenfalls eine Bestätigung finden. Merkwürdig bleibt indessen, daß Anethol oder Vinylanisol, für sich allein in Kollodium eingebracht und belichtet, die Leukobasen nicht oxydieren, daß also zur Entstehung der Superoxyde die Gegenwart eines Farbstoffes nötig ist.

Rostock, Physikochem. Labor. d. U. im Juli 1910.

(Eingegangen am 30. Juli 1910.)

Peptisation des Bromsilbers.

Von

Raphael Ed. Liesegang.

(Neurologisches Institut, Dir. L. Edinger, Frankfurt a/M.)

Mit 3 Figuren.

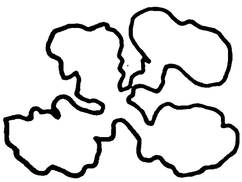
Bei dem von Lüppo-Cramer angewendeten Verfahren, Bromsilber, welches aus Silbernitrat und Bromkalium in wässeriger Lösung entstand, zu peptisieren, kommt es auf ein rasches Arbeiten an. Der Chemiker muß von seinem Bestreben ablassen, den Körper möglichst rein darstellen zu wollen. Denn die Emulsionierung gelingt nicht mehr, wenn man für ein gutes Auswaschen zu viel Zeit verbraucht.

Das in wässeriger Lösung entstandene Bromsilber ist also kurz nach seiner Entstehung in einem anderen Zustand als in jenem, welchen es z. B. nach einer Viertelstunde angenommen hat. Seine Peptisationsfähigkeit beim Aufschütteln in der Gelatinelösung weist darauf hin, daß der Zusammenhang der Teilchen im ersteren Zustand ein lockerer ist als im zweiten.

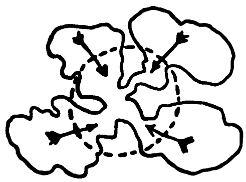
Die folgende Arbeitshypothese versucht, sich hiervon ein Bild zu machen:

[1]) Vgl. Nernst, Theoretische Chemie.

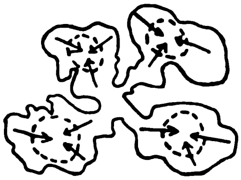
Das Silberhaloid tritt beim Zusammengießen von nicht allzuverdünnten wässerigen Lösungen von Bromkalium und Silbernitrat zuerst in der zweiten Form von Stas: der käsigen, flockigen auf. Figur 1 stellt diese schematisiert dar. Dabei ist auch das Innere noch locker gedacht: mit Poren, die mit Wasser, resp. Salzlösungen gefüllt sind.



Figur 1.



Figur 2.



Figur 3.

Es ist nun eine Tendenz der Bromsilbermoleküle in solch einer Flocke vorhanden, zu einem innigeren Verband zusammenzutreten. (Die Beziehungen zu den Molekülen von benachbarten Flocken mögen bei dieser Betrachtung einer einzelnen Flocke unbeachtet bleiben.) — Beim ungestörten Altern geht die (gewissermaßen amöboide) Jugendform nach dem Schema von Figur 2 in den vierten Zustand von Stas über: in den körnigen, schuppigen oder kristallinen. Das Salzwasser aus den Poren geht mehr und mehr nach außen; die Oberfläche wird kleiner.

Es ist nun die Frage, ob bei der Lüppo-Cramer-Peptisation nicht auch ein ähnliches Zusammentreten von locker aneinanderliegenden Bromsilbermolekülen zu Molekülkomplexen stattfindet. Besonders da die peptisierende Gelatine mit einer kleinen Menge eines Bromsilberlösers, z. B. Ammoniak oder Bromkalium, versetzt werden muß, also einer Substanz, welche „reifend" wirkt, ist dies nicht unwahrscheinlich. Und doch ist der Effekt ein anderer als beim normalen Altern.

Figur 3 versucht den Unterschied zu erklären: Die Flocke zerfällt unter dem mechanischen Einfluß des Schüttelns, ferner dadurch, daß an vielen Stellen dünne Verbindungsstücke durch Ammoniak gelost werden in viele Stücke, die sich jedes für sich verdichten. Der so verlaufende Verdichtungsprozeß trägt selber wesentlich mit zu dem körnigen Zerfall bei. Auch die Gelatine spielt dabei eine Rolle: Sie zerteilt an sich die Flocke nicht, aber sie erhält mit ihrer Funktion als Schutzkolloid die einmal erfolgte Trennung.

Daß die Peptisation allein eine Arbeit des Bromsilberlösers sei, d. h. daß ein Teil nach dem anderen von der Flocke im Ammoniak gelöst und außen als Kolloid wieder gefällt werde, ist zwar theoretisch nicht vollkommen ausgeschlossen, aber unwahrscheinlich, da die Peptisation dafür zu rasch erfolgt. Und außerdem wäre dann nicht recht einzusehen, weshalb ein etwas gealtertes Bromsilber sich nicht mehr emulsionieren läßt.

Der Mechanismus dieser Bromsilberzerkleinerung ist also jedenfalls ein ganz anderer als derjenige bei der Verdauung z. B. von Eiweiß durch Pepsin oder Trypsin. Und deshalb dürfen auch die beiden Erscheinungen nicht in Parallele gestellt werden: daß einerseits die Bromsilberlöser sowohl die Entstehung größerer Körner wie auch die Zerlegung der Flocken herbeiführen können, und daß andererseits die organischen Fermente unter gewissen Umständen auch einen Aufbau des Eiweißmoleküls aus seinen Spaltprodukten vermitteln können.

Es ist also möglich, daß eine besondere Art der Verdichtung: ein Zusammentritt von vorher in einer größeren Flocke locker vereinigten Molekülgruppen zu vielen an sich dichteren Molekülkomplexen das wesentlichste Moment ist, welches neben der rein mechanischen Zerreißung bei der Zerteilung des Bromsilbers durch Peptisation in Betracht kommt. Darf man vielleicht nach Ähnlichem auch bei jener anderen Art von Zerteilung suchen, welche neuerdings auf Grund der Beobachtungen von Lüppo-Cramer in den Vordergrund des Interesses der Photochemiker gerückt ist: bei der „Zerstäubung“? Obgleich die Verhältnisse hier ganz andere sind, da das Silberhaloid meistens in der vierten Stas-Form vorliegt und das Zerrütteln fehlt.

Zuerst noch eine Vorfrage, die wohl wie eine philologische Spitzfindigkeit erscheinen mag und die doch ein Prinzipielles betrifft: Was stellt man sich überhaupt unter Zerstäubung vor? — Man wendet den Ausdruck an, wenn man Insektenpulver — — zerstäubt. Das Material war da als Pulver schon vorhanden. Man breitet es nur auf einen größeren Raum aus. Das Silberhaloid, welches die als Zerstäubung bezeichnete Umwandlung erleidet, war aber vorher nicht in einem so feinen Pulver vorhanden, wie man es nachher findet. Und ein zweites ebenso wichtiges ist es, daß es sich nicht auf einen sehr viel größeren Raum auszubreiten braucht. Tut es letzteres aber wirklich, so kann dies ein Vorgang sein, der mit dem ersteren nur das zu tun haben braucht, daß das Zustaube-

werden erst das Auseinanderstieben ermöglicht. Es soll aber jene Tendenz hier angewendet werden, welche sich in der Chemie an so vielen Stellen als wertvoll erwiesen hat: Eine Zerlegung des scheinbar einheitlichen Vorganges in mehrere Phasen. So, wie man jetzt annimmt, daß z. B. beim Abbau der Nukleine im Organismus eine ganze Reihe von Fermenten nacheinander in Betracht kommen und nicht etwa ein einzelnes Ferment schon zu den Endprodukten führt. Oder wie Pauli bezüglich der Hitzekoagulation des Eiweißes eine Annahme macht, die auch für das Verständnis der Silberhaloidreifung lehrhaft ist: Die Unterscheidung in zwei Prozesse, die an sich nichts miteinander zu tun haben: Eine irreversible Veränderung der Eiweißkörper und dann zweitens die Zusammenflockung der in der Hitze denaturierten Kolloidteilchen zu größeren Aggregaten. Wolf und Lenard sprachen von einer Entstehung der Kometenschweife durch eine Zerstäubung. Arrhenius unterscheidet zwei Phasen: Die Entstehung der kleineren Partikel und dann deren Zerstieben infolge des Lichtdruckes.

Das, was man gewöhnlich unter Zerstäubung versteht, braucht also nicht notwendig bei den betreffenden Lichtwirkungen einzutreten, sondern nur ein Zustaubewerden. Es ist dann ähnlich wie bei jenen Fällen, für welche besonders die Mineralogen schon lange Interesse hatten: Wenn ein kompaktes Gestein, z. B. ein Kreidelager, locker, mit dem Finger leicht zerdrückbar wird, indem es in eine kristallinische Form, den Kalkspat übergeht. Es findet dabei etwas statt, was wohl als Innenschrumpfung bezeichnet werden kann. Der äußere Umfang der Masse bleibt annähernd erhalten und trotzdem findet eine erhebliche Volumverminderung statt, weil das spezifische Gewicht höher geworden ist.

Allerdings wird man sich hüten müssen, daß man gerade letzteres zu sehr verallgemeinere. Denn ein anderes sehr auffallendes Zustaubewerden geht einher mit einer Zunahme des Volumens, mit einer Abnahme des spezifischen Gewichts: Die, besonders von Cohen so eingehend studierte Zinnpest: Der Übergang aus der zusammenhängenden weißen Form in die mit den Fingern zerreibbare graue.

Bei den Silberhaloiden hat man es aber wohl nicht mit einem einfachen Übergange in eine andere „Modifikation" zu tun. Licht und Röntgenstrahlung bedingen eine Loslösung des Halogens. Letzteres, resp. seine zustande gekommene Verbindung mit Wasserstoff, diffundiert bei langsamer Zersetzung aus dem Korn heraus.

Bei besonders rapiden Zersetzungen, namentlich dann, wenn solche, wie bei Röntgenstrahlung, auch in der Tiefe des Korns stattfinden, geht die Diffusion im Verhältnis zu der Bildung zu langsam vor sich. Das Halogen trennt dann die einzelnen festen Teile, macht das Korn porös. Und ehe es entwichen ist, hat das zurückbleibende Nichtdiffusible Zeit gehabt, sich anders zu gruppieren: der große Molekülkomplex des Kornes ging in viele kleine Molekülkomplexe, in Staub über.

Aber eins scheint doch gegen diese Hypothese zu sprechen, die ihre Analogien hätte in der Zersprengung von Felsen durch gefrierendes Wasser oder bei der gleichen Wirkung von erwärmter Luft, welche die Ursache war, wenn die Morgensonne von der Memnonsäule begrüßt wurde. Denn ein chemisch-einheitliches Material: gewisse Silberformen werden nach den Beobachtungen von Carey Lea ja auch in entsprechender Weise durch das Licht verändert. Sieht man über die verunreinigenden Schutzkolloide hinweg, so ist das einzelne Silbermolekülkomplex für die meisten Chemiker wohl homogen. Denn mit den Vorstellungen Ramsays operieren noch nicht viele. Da aber das Freiwerden (und danach auch „Zerstäuben") von Elektronen gerade aus den Metallen, und dies besonders bei Lichtwirkungen, nicht mehr außer acht gelassen werden darf, wird man sich vorstellen dürfen, daß innerhalb des Silberkornes freigewordene Elektronen dasselbe zu leisten vermögen, wie das Halogen im Silberhaloidkorn.

Erst als zweite Phase wäre nach solchem Zustaubewerden die dann mögliche Ausbreitung auf einen größeren Raum zu betrachten.

(Eingegangen am 24. Mai 1910.)

Über den Temperaturkoeffizienten beim Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum.

Von

B. Schwezow.

Mit 1 Figur.

Der Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen ist sehr klein, was von E. Goldberg[1]) zuerst gefunden, von Lemoine,[2]) J. M. Eder,[3]) Dewar,[4]) P. V. Bevan,[5]) R. Luther und Fr. Weigert,[6]) J. Plotnikow,[7]) Fr. Weigert[8]) und anderen Forschern[9]) experimentell bestätigt und von Max Trautz[10]) theoretisch gestützt ist.

Da aber alle diese Forschungen entweder mit weißem Lichte, oder mit Lichtfiltern gemacht wurden, so wäre es von einigem Interesse, den Temperaturkoeffizienten photochemischer Reaktionen im reinen Spektrum zu messen, was die Aufgabe der vorliegenden Arbeit darstellt.

Als Material für solche Messungen wurden jene Farbstoffe gewählt, deren Ausbleichen schon von P. Lasareff[11]) untersucht wurde.

Die Methode.

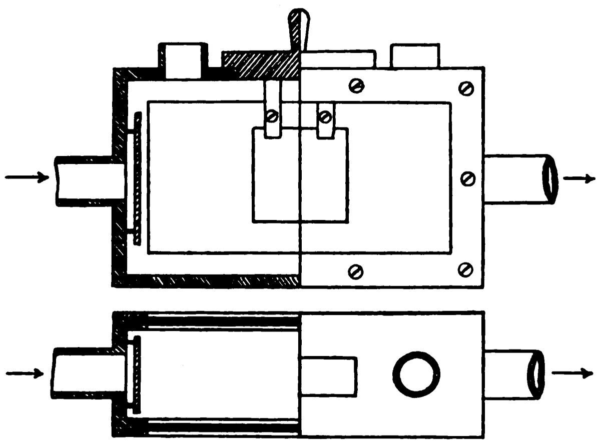
Die untersuchten Farbstoffe waren in Form dünner Kollodiumhäutchen ausgebleicht und die zersetzte Farbstoffmenge mittels eines König-Martensschen Spektrophotometers[12]) bestimmt.

Die Anordnung der Apparate war in den Hauptzügen identisch mit derjenigen bei den entsprechenden Versuchen von P. Lasareff.[13])

Als Reaktionsgefäß, das das Ausbleichen bei verschiedenen Temperaturen vorzunehmen erlaubte, diente ein metallenes Kästchen, welches auf umstehender Figur in $^5/_6$ natürlicher Größe in zwei Projektionen — von vorn und von oben — dargestellt ist; die linken Seiten der Abbildung stellen die entsprechenden Schnitte dar. Die Vor- und Hinterwand des Gefäßes sind aus Glas gemacht. Die Oberwand des Kästchens trägt drei Löcher: zwei runde — für die Thermometer — und ein rechteckiges — 6 × 18 qmm —, welches mit einem metallenen Deckel fest geschlossen werden konnte. Der letztere wurde von zwei Schraubenhaltern für das mit dem gefärbten Kollodiumhäutchen bedeckte Gläschen versehen. In die Seitenwände

des Gefäßes mündeten zwei Messingröhren, durch welche man den Luftstrom in der angegebenen Richtung zuführen konnte.

Die Luft wurde mittels eines Wasserstrahlgebläses in das Reaktionsgefäß geschickt und in einem kupfernen Schlangenrohr mit Hilfe eines Gasbrenners erwärmt. Durch Regulierung der Flammenhöhe des Brenners und der Größe des Wasserstrahls konnte man die Temperatur des Reaktionsgefäßes bis auf 150° C steigern, wobei die Temperaturschwankungen während des Versuches nie 3—5° C überstiegen. Die Temperatur des Gefäßes wurde zu Anfang, Mitte und Ende jedes Versuches mit Hilfe beider Thermometer bestimmt und für die Temperatur des Häutchens der Mittelwert aller dieser



Messungen genommen. Der bei den höchsten Temperaturen von beiden Thermometern gezeigte Unterschied betrug bis gegen 10° C.

Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Das Spektrophotometer wurde auf die gleiche Helligkeit beider Felder eingestellt und der Drehungswinkel des Nikols — α_0 — gemessen. Dann wurde das Gläschen in dem Reaktionsgefäße so befestigt, daß die eine mit gefärbtem Kollodiumhäutchen bedeckte Hälfte desselben sich vor einer der Kollimatorspalten befand, während das Glas vor der anderen von dem Kollodium gereinigt wurde; dann wurde das Spektrophotometer wieder auf die gleiche Helligkeit beider Felder eingestellt (Winkel α_1). Dieselbe Stellung wurde nach der Zeit Δt wiederholt, während welcher das Ausbleichen stattfand (Winkel α_2).

Bezeichnen wir für jeden dieser drei Fälle (für eine gegebene Wellenlänge λ) das Verhältnis der auf beiden Kollimatorspalten ein-

fallenden Lichtintensitäten durch J_0, J_1 und J_2, so bekommen wir, sofern wir die geringe Differenz in dem Reflexionsvermögen des belegten und des unbelegten Glases vernachlässigen, folgende Gleichungen:

$$\frac{J_1}{J_0} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha_1} = 10^{-\beta C}$$

oder

$$\beta C = \lg J_0 - \lg J_1 = \lg \operatorname{tg}^2 \alpha_1 - \lg \operatorname{tg}^2 \alpha^0,$$

und

$$\frac{J_2}{J_0} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_0}{\operatorname{tg}^2 \alpha_2} = 10^{-\beta (C - C\Delta)}$$

oder

$$\beta (C - \Delta C) = \lg J_0 - \lg J_2 = \lg \operatorname{tg}^2 \alpha_2 - \lg \operatorname{tg}^2 \alpha_0,$$

worin β — eine für das Kollodiumhäutchen und die betreffende Wellenlänge charakteristische Konstante ist, C — die Konzentration der Farbstofflösung und ΔC — die Verminderung dieser Konzentration, welche durch die ausbleichende Wirkung des Lichtes während der Zeit Δt hervorgerufen ist.

Die Änderung der Farbstoffmenge in bezug auf die Einheit der Konzentration kann folgenderweise ausgedrückt werden:

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\lg \operatorname{tg}^2 \alpha_1 - \lg \operatorname{tg}^2 \alpha_2}{\lg \operatorname{tg}^2 \alpha_1 - \lg \operatorname{tg}^2 \alpha_0}.$$

Nachdem man die Verhältnisse $\frac{\Delta C_1}{C_1}$ und $\frac{\Delta C_2}{C_2}$ für die entsprechenden Temperaturen t_1 und t_2 bei anderen gleichen Bedingungen gefunden hat, kann man den Wert des Temperaturkoeffizienten nach folgender Formel berechnen:

$$\frac{K_{t+10}}{K_t} = \sqrt[\frac{t_2 - t_1}{10}]{\frac{\Delta C_2 \cdot C_1}{\Delta C_1 \cdot C_2}}.$$

Die Versuche.

Es wurden Cyanin (von Grübler, Leipzig), Pinachrom, Pinaverdol und Pinacyanol (von Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M.) untersucht.

Die gemessenen Größen, sowie die berechneten Werte von Temperaturkoeffizienten sind in folgenden Tabellen 1—12 angeführt.

Cyanin.

Ausbleichdauer: 15 Minuten.

Tabelle 1.

$\lambda = 600\ \mu\mu$

Nr.	t	βC	$\beta(C-\Delta C)$	$\frac{\Delta C}{C}$
1	21,5	0,503	0,375	0,255
2	91,2	0,627	0,443	0,297
3	20,6	0 633	0,494	0,220
4	84,5	0,635	0,449	0,292
5	19,0	1,030	0,803	0,220
6	82,5	0,931	0,664	0,287

Tabelle 2.

$\lambda = 600\ \mu\mu$

Kombination der Versuche	$\frac{K_t + 10}{K_t}$
1—2	1,022
1—4	1,022
1—6	1,020
2—3	1,043
2—5	1,042
3—4	1,045
3—6	1,044
4—5	1,044
5—6	1,043
Mittel	1,036

Tabelle 3.

$\lambda = 560\ \mu\mu$

Nr.	t	βC	$\beta(C-\Delta C)$	$\frac{\Delta C}{C}$
7	22,0	0,880	0,758	0,139
8	88,7	0,700	0,541	0,227
9	22,8	0,855	0,741	0,134
10	85,0	0,846	0,653	0,228
11	19,5	1,859	1,604	0,137
12	80,7	1,686	1,308	0,224

Tabelle 4.

$\lambda = 560\ \mu\mu$

Kombination der Versuche	$\frac{K_t + 10}{K_t}$
7—8	1,079
7—10	1,082
7—12	1,085
8—9	1,083
8—11	1,076
9—10	1,089
9—12	1,093
10—11	1,081
11—12	1,084
Mittel	1,084

Pinachrom.

Ausbleichdauer: 15 Minuten.

Tabelle 5.

$\lambda = 600\ \mu\mu$

Nr.	t	βC	$\beta(C-\Delta C)$	$\frac{\Delta C}{C}$
13	16,6	0,468	0,417	0,109
14	57,5	0,450	0,386	0,142
15	17,0	0,500	0,447	0,107
16	58,0	0,460	0,396	0,140

Tabelle 6.

$\lambda = 600\ \mu\mu$

Kombination der Versuche	$\frac{K_t + 10}{K_t}$
13—14	1,067
13—16	1,062
14—15	1,072
15—16	1,067
Mittel	1,067

Tabelle 7.

$\lambda = 580\ \mu\mu$

Nr.	t	βC	$\beta(C-\Delta C)$	$\frac{\Delta C}{C}$
17	18,3	1,888	1,664	0,119
18	79,2	2,783	2,243	0,194
19	18,4	2,670	2,354	0,122
20	74,7	2,670	2,217	0,174

Tabelle 8.

$\lambda = 580\ \mu\mu$

Kombination der Versuche	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
17—18	1,083
17—20	1,088
18—19	1,079
19—20	1,065
Mittel	1,079

Pinaverdol.

Ausbleichdauer: 30 Minuten.

Tabelle 9.

$\lambda = 570\ \mu\mu$

Nr.	t	βC	$\beta(C-\Delta C)$	$\frac{\Delta C}{C}$
21	18,2	0,472	0,426	0,097
22	69,1	0,496	0,429	0,135
23	18,4	0,512	0,463	0,096
24	69,5	0,464	0,400	0,137

Tabelle 10.

$\lambda = 570\ \mu\mu$

Kombination der Versuche	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
21—22	1,067
21—24	1,070
22—23	1,069
23—24	1,072
Mittel	1,069

Pinacyanol.

Ausbleichdauer: 30 Minuten.

Tabelle 11.

$\lambda = 610\ \mu\mu$

Nr.	t	βC	$\beta(C-\Delta C)$	$\frac{\Delta C}{C}$
25	19,1	0,614	0,523	0,148
26	62,8	0,623	0,516	0,172
27	19,3	0,648	0,557	0,145
28	62,6	0,596	0,492	0,174

Tabelle 12.

$\lambda = 610\ \mu\mu$

Kombination der Versuche	$\frac{K_{t+10}}{K_t}$
25—26	1,035
25—28	1,038
26—27	1,040
27—28	1,038
Mittel	1,038

Aus den Tabellen sieht man, daß die Temperaturkoeffizienten der untersuchten Farbstoffe bei verschiedenen Wellenlängen von 1,036 bis 1,084 schwanken und also zu den kleinsten der bisher bei den photochemischen Reaktionen gemessenen gehören.

Zum Schlusse erlaube ich mir Herrn P. Lasareff für die Anregung und die Unterstützung bei dieser Arbeit, sowie dem Herrn Prof. W. Stscheglajeff für die geliehenen Apparate meinen Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) E. Goldberg, Zeitschr. f. phys. Chemie. **41.** 1. 1902.

2) Lemoine, Ann. Chim. Phys. (6) **7.** 433. 1895; C. r. **129.** 719. 1899.

3) J. M. Eder, Wien. Ak. Ber. II. 80. 1879; Handb. d. Photogr. I. 381, Halle a. S. 1891.

4) Dewar, Brit. Journ. of Photogr. **46.** 707. 1899; Arch. f. wiss. Photogr. **121.** 1900.

5) P. V. Bevan, Proc. Cambr. Phil. Soc. **12.** 398. 1904.

6) R. Luther u. Fr. Weigert, Zeitschr. f. phys. Chemie. **53.** 385. 1905; **54.** 384. 1906.

7) J. Plotnikow, Zeitschr. f. phys. Chemie. **58.** 214. 1907; **64.** 215. 1908; russische Dissertation, Moskau 1908. 47.

8) Fr. Weigert, Zeitschr. f. Elektroch. **14.** 591. 1908.

9) J. Plotnikow, Photochemie, Halle a. S. 1910. 115.

10) M. Trautz, Diese Zeitschrift **6.** 169. 1908.

11) P. Lasareff, Ann. d. Phys. **24.** 661. 1907; Journ. d. russ. ph.-ch. Ges. **39.** 236. 1907.

12) F. F. Martens u. F. Grünbaum, Ann. d. Phys. **12.** 984. 1903.

13) P. Lasareff, l. c.

Moskau,
Kaiserliche Technische Hochschule, Physikalisches Laboratorium,
Mai 1910.

(Eingegangen am 29. Mai 1910.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

K. Schaum. Photochemie und Photographie. I. Teil. Bd. IX des Handbuches der angewandten physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen. (Herausgegeben von G. Bredig.) VIII und 228 Seiten. 8°. Leipzig, J. A. Barth. 1908.

Angesichts der verblüffenden Schnelligkeit, mit der dem Publikum die Anzeigen und Kritiken auch der umfangreichsten und schwerverdaulichsten Werke gebracht werden, bedarf es fast einer Entschuldigung, wenn zwischen dem Erscheinen eines Buches und seiner Besprechung ein längerer Zeitraum liegt. Ich darf daher wohl einmal darauf hinweisen, daß die von den Tagesblättern übernommene Geschwindigkeit der Berichterstattung auch ihre Schattenseiten hat, und daß es in gleicher Weise im Interesse des Lesers, des Autors und des Rezensenten liegt, wenn sich die Masse der Anzeigen eines Werkes nicht auf wenige Wochen nach seinem Erscheinen zusammendrängt. Der Leser, der durch einen Zufall den Augenblick des Aktuell-Seins eines Buches verpaßt hat, wird diesem so leicht nicht wieder begegnen: die Treffwahrscheinlichkeit wird herabgesetzt. Dies ist aber in gleicher Weise zu bedauern, wenn die Kritik empfiehlt, wie wenn sie warnt. Vor allem aber kann man von dem Rezensenten, wenn er Zeit hat, verlangen, daß er nicht nur blättert, nicht nur seinen und einige bekannte Namen mit Hilfe des Registers nachschlägt und ähnliche Stichproben macht, er muß vielmehr sein Objekt wirklich gelesen haben und Rede und Antwort stehen können. Endlich kann es dem Rezensenten nur recht sein, wenn er nicht nötig hat, zu prophezeien, sondern die Brauchbarkeit eines Buches an sich und anderen ausprobieren kann.

Für diejenigen Leser dieser Zeitschrift, die noch nicht selbst einen Versuch gemacht haben, sei es nun gleich gesagt, daß sich das vorliegende Werk nach der Erfahrung des Referenten im Laboratoriumsgebrauch und Unterricht aufs trefflichste bewährt hat und wegen seiner Reichhaltigkeit, Kürze und Verläßlichkeit gerade auch von den Studierenden mit Vorliebe benutzt worden ist. Der Verf. hebt in der Vorrede hervor, daß sein Buch in erster Linie für Chemiker bestimmt sei, die zum Eintritt in die Beleuchtungstechnik, zum Verständnis der photographischen und photochemischen Prozesse und zu vielen anderen Zwecken einer nicht geringen Summe von Kenntnissen aus dem Gebiete der Strahlungslehre bedürfen, die aus den vorhandenen umfangreichen Werken und der zerstreuten Literatur nicht leicht zu erwerben sind und erfahrungsgemäß von den Studierenden in der Regel nicht erworben werden. Daß ein solches Bedürfnis besteht, wird jeder zugeben, der versucht, sich schnell etwa über die Grundlagen der Leuchttechnik oder die Eigenschaften der natürlichen und künstlichen Lichtquellen zu orientieren. Er wird dann freilich auch zu dem Schlusse kommen, daß das Bedürfnis nicht nur für den Chemiker, sondern auch für den Physiker besteht, wenn er nicht gerade Spezialist ist.

Das vorliegende Werk füllt diese Lücke in äußerst glücklicher und den Bedürfnissen der Chemiker wie der Physiker nicht weniger entsprechender Weise aus. Man muß staunen, welche Fülle von Material auf 228 Seiten in knapper und doch das Wesentliche erschöpfender Weise besprochen ist: 37 Seiten behandeln die Strahlungsgesetze fester und flüssiger Körper, inkl. der Meßmethoden und Meßinstrumente. Weitere 28 Seiten bringen die Strahlungspyrometrie, Meßapparate, Meßresultate, absolute Messungen. Dann folgen eine Reihe von Abschnitten, die in den meisten Lehr- und Handbüchern besonders stiefmütterlich behandelt werden und daher den meisten Lesern um so willkommener sein dürften. Zunächst ein physiologischer Teil (29 Seiten), der die sichtbaren Strahlen behandelt: die Farben der einzelnen Spektralgebiete, die Empfindlichkeit des Auges, die Glüherscheinungen, die Unterschiedsempfindlichkeit des Auges, Farbenmischungen und Theorien der Farbenempfindung, Dinge, die bekanntlich heute für den Photochemiker, Physiker und Astrophysiker von nicht geringerer Bedeutung sind, wie für den reinen Physiologen. Die nächsten 37 Seiten bringen einen äußerst brauchbaren Grundriß der Photometrie, Grundlagen der Photometrie, Meßmethoden, Einheiten, Spektrophotometrie, Grundlagen der Beleuchtungslehre. Der folgende Abschnitt (60 Seiten) führt den letztgenannten Punkt nach der technischen Seite aus. Der erste Teil behandelt die Grundlagen der Leuchttechnik: Energetik der Lichtquellen, Bewertung der Lichtquellen, Bestimmung der energetischen Verhältnisse einer Lichtquelle, Probleme der Leuchttechnik; der zweite Teil bringt die speziellen Untersuchungen der wichtigsten natürlichen und künstlichen Lichtquellen. Meines Wissens existiert bisher kein Buch, in dem man das vielfach zerstreute Material des letztgenannten Abschnittes so kurz und klar beisammen fände wie im vorliegenden Werke.

Der letzte Abschnitt endlich enthält auf einigen 30 Seiten einen kurzen aber wiederum äußerst gehaltvollen Abriß der Spektroskopie. Wieviel in allen genannten Abschnitten zusammengetragen ist, sieht man, wenn man im Laboratorium das Buch zu Rate zieht. Die Darstellung ist stets möglichst elementar gehalten, auf schnelle Orientierung berechnet. Weit ausholende Beweise sind weggelassen. An solchen Stellen und wo der Raum nicht reicht, wird auf zugängliche Spezialwerke verwiesen. In strittigen Fragen läßt der Verf. alle Teile zu Wort kommen und übt eine besonnene Zurückhaltung.

Der Raum verbietet dies im einzelnen zu belegen und an Proben zu zeigen. Ich bin überzeugt, daß jeder, der das Buch in der Praxis benutzt, es bald unentbehrlich finden wird. Er wird zugleich mit mir in dem Wunsche übereinstimmen, daß dem vorliegenden ersten Teile recht bald der zweite folgt. Konen.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Metzger & Wittig, Leipzig.

IX. Band. Ausgegeben im Oktober 1910. Heft 3.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit einer Tafel.

1910

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Kleine Mitteilungen.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Probstheida,** Hauptstraße 6.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1910. Heft 3.

Über die Abschwächung mit Persulfat.

Von

E. Stenger und H. Heller.

Mit 2 Figuren.

In dieser Zeitschrift hat Joh. Pinnow[1]) dargelegt, daß ein Silbernitratzusatz zum Persulfatabschwächer die Abschwächung beschleunigt, ferner gab er einen Hinweis darauf, daß man Persulfatlösungen mit destilliertem Wasser ansetzen solle, um eine Fleckenbildung zu vermeiden. Wir haben in einer ausführlichen Arbeit über den Persulfatabschwächer[2]) einige Punkte gefunden, welche mit den Pinnowschen Ergebnissen in Zusammenhang stehen.

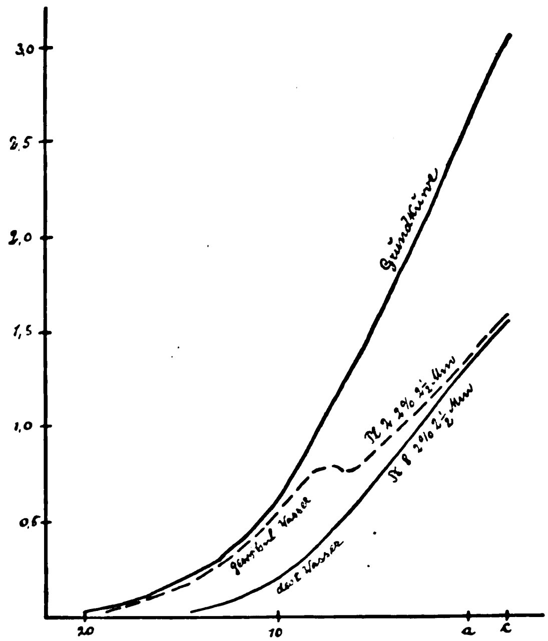
Plattenstreifen, welche in Scheiners Sensitometer belichtet worden waren, wurden der Abschwächung unter verschiedenen Bedingungen unterworfen und in Martens Polarisationsphotometer vor und nach der Abschwächung durchgemessen. Die Ergebnisse wurden aus den gemessenen Zahlenwerten unter Zuhilfenahme der Gradationskurven abgeleitet.

Der Einfluß der Qualität des Wassers, welches zur Lösung des Ammoniumpersulfats verwandt wird, ist ein weit größerer als sich aus den Mitteilungen Pinnows vermuten läßt. Von der Beschaffenheit des Wassers ist der Charakter des Abschwächungsprozesses mit Ammoniumpersulfat in weitgehendem Maße abhängig.

Wir haben grundlegende Unterschiede bei der Abschwächung gefunden, je nachdem wir in destilliertem Wasser oder in dem uns im Laboratorium zur Verfügung stehenden Charlottenburger Leitungswasser abschwächten, und konnten die erhaltenen Unterschiede auf den Chlorgehalt beziehungsweise die Chlorfreiheit des verwendeten Wassers zurückführen. Ohne auf chemische Erörterungen der Vorgange einzugehen, wurde konstatiert, daß das sehr chlorhaltige Charlottenburger Wasser eine nach der neuerdings von Schuller[3]) gegebenen Abschwächernomenklatur durchaus „persulfatartige“ Abschwächung erzeugt, während die gleichprozentige Persulfatlösung

in destilliertem Wasser als rein „progressiver“ Abschwächer wirkt. Alle in dieser Richtung angestellten Versuche bezeugten uns, daß der Chlorgehalt des Wassers (in Charlottenburg nach vorgenommenen Analysen 90 mgr im Liter) die genannten Unterschiede zu erzeugen vermag.

In Tabelle 1 sind vier unserer Versuchsplatten nebeneinander gestellt, von denen je zwei in destilliertem, je zwei in Charlottenburger Wasser abgeschwächt sind. Je eine der in destilliertem und Leitungswasser behandelten Platten hat gleiche Versuchsbedingungen.



Figur 1.

Figur 1 enthält die graphische Darstellung der Platten 8 und 2. Wir sehen, daß bei Platte 2 nur die Schwärzungen über etwa 1,0 erheblich abgeschwächt sind, während die Werte unter 1,0 nur sehr wenig verändert worden sind. Daher zeigt diese in Charlottenburger Wasser abgeschwächte Platte in ihrer Gradationskurve eine auffallige Abbiegung, welche in den unter gleichen Bedingungen sich stets wiederholenden Fällen „Knick“ genannt wurde. Unterhalb dieses Knicks tritt gewissermaßen eine „Schutzwirkung“ ein, welche bei der Gradationskurve der in destilliertem Wasser abgeschwächten

Platte 8 nicht gefunden wird. (Die Grundkurven der beiden hier verglichenen Platten waren identisch, da die Platten unter völlig gleichen Bedingungen hergestellt waren.)

In Tabelle 2 ist für gewisse Plattenschwärzungen die durch die Persulfatabschwächung entstandene Verminderung der Schwärzung in Prozenten der ursprünglichen Schwärzung berechnet. Bei der in destilliertem Wasser $2\frac{1}{2}$ Minuten lang abgeschwächten Platte 8 fallen mit steigenden Schwärzungswerten die Prozentzahlen von 75 bis 48%. In der ebenso 5 Minuten lang behandelten Platte 10 bewegt sich die Schwärzungsabnahme zwischen 82 und 87%. Bei einer Einwirkungszeit von $2\frac{1}{2}$ Minuten werden die am schwächsten gedeckten Plattenfelder relativ am stärksten angegriffen, während mit wachsender Dichtigkeit die prozentuale Menge des entfernten Silbers ziemlich gleichmäßig abnimmt; bei einer Einwirkungsdauer von 5 Minuten dagegen ist die ganze Skala von den Schatten bis zu den Lichtern prozentual fast ganz gleichmäßig angegriffen worden. Bei einer Einwirkungszeit von $2\frac{1}{2}$ Minuten bleibt die Wirkung bei den stark gedeckten Feldern infolge der allmählichen Diffusion hinter der Wirkung auf die schwach gedeckten Felder zurück; nach 5 Minuten dagegen hat schon ein vollständiger Ausgleich stattgefunden, Lichter und Schatten sind prozentual gleichstark abgeschwächt worden („progressive“ Abschwächung). Durch eine Persulfatlösung in destilliertem Wasser werden die Lichter prozentual nicht stärker angegriffen als die Schatten.

Die für Lösungen in Charlottenburger Wasser berechneten Zahlen (Tabelle 2) geben ein anderes Bild. Hier beträgt bei den schwach gedeckten Feldern die gelöste Silbermenge nicht mehr als etwa 10% in den gegebenen Beispielen. Die Werte steigen dann mit zunehmender Deckung zuerst sehr schnell, später langsamer an und erreichen in Platte 9 einen Höchstwert von 74%. Persulfatlösungen in stark chlorhaltigem Leitungswasser greifen also die schwach gedeckten Felder (die Schatten) wenig, die Lichter mit zunehmender Deckung immer stärker an („persulfatartiger“ Abschwächer).

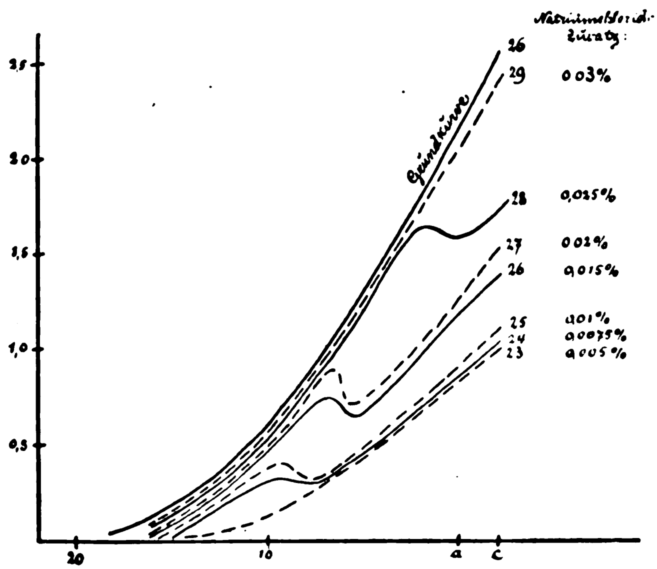
Eine weitere Versuchsreihe galt einer Abschwächung in unbewegter, ausnivellierter Schale in Leitungswasser. Die Kurven der Abschwächung nähern sich in ihrem unteren Verlauf ganz denen, welche die Einwirkung einer in destilliertem Wasser hergestellten Persulfatlösung zeigen; bei einer Einwirkungsdauer bis zu 5 Minuten ist der Knick zwar noch vorhanden, aber bis zu den kleinsten

Schwärzungsgraden heruntergedrückt. Bei einer Abschwächung von 10 Minuten ist er ganz verschwunden und auch die Felder geringster Deckung sind angegriffen worden. In ihrem mittleren und oberen Teil verlaufen alle Abschwächungskurven parallel zur Grundkurve der unabgeschwächten Platten; von allen Schwärzungswerten sind annähernd gleich große absolute Mengen weggelöst worden. Unter diesen Bedingungen nähert sich der Persulfatabschwächer in seiner Wirkung dem Farmer-Abschwächer (nach Schullers Nomenklatur „Oberflächen"-Abschwächer). Durch den Ausschluß jeder mechanischen Bewegung sind diejenigen Bestandteile unseres Leitungswassers, welche auf den Prozeß einwirken, an den Einwirkungsstellen schnell erschöpft und werden nicht neu ersetzt, so daß der Prozeß ähnlich wie in destilliertem Wasser verläuft; aber auch das Persulfat ist in der der Negativschicht übergelagerten Flüssigkeitsschicht über den stark gedeckten Feldern bald aufgebraucht und kann daher dort nur eine beschränkte Wirkung ausüben. Bei einer unter den geschilderten Bedingungen vorgenommenen Abschwächung (unbewegte Schale, Leitungswasser, Persulfat 2:100, 10 Minuten lang) wurden von einer Plattenschwärzung von 0,3: 100%, von einer solchen von 1,5: 70%, von einer solchen von 3,0: 37% weggenommen, während die entsprechenden Zahlen bei einer zum Vergleich in Farmer abgeschwächten Platte 93, 60, 38% betrugen.

In den gegebenen Beispielen kommt also die Modulationsfähigkeit des Persulfatabschwächers zum Ausdruck, den wir unter gewissen Bedingungen als Oberflächen-, als progressiven und als persulfatartigen Abschwächer kennen gelernt haben.

Die durch den Chlorgehalt des zur Lösung des Persulfats verwendeten Wassers erzeugte Schutzwirkung wurde in einer weiteren Versuchsreihe in wechselndem Maße künstlich erzeugt, einerseits um den Beweis der Richtigkeit unserer Annahme zu führen, andererseits um durch Modifikation der Chlormenge die Abhängigkeit des Prozesses von dieser festzustellen. Tabelle 3 enthält die Zahlenwerte einer Reihe von Versuchen von Abschwächungen (2%ige Lösungen) in destilliertem Wasser unter Zusatz von Chlornatriummengen zwischen 0,005 und 0,035% bezogen auf die Gesamtflüssigkeitsmenge. Figur 2 enthält die graphische Darstellung dieser Werte, wobei, um die Kurven übersichtlich zu gestalten, dieselben unter möglichster Anlehnung an die gemessenen Werte schematisch gezeichnet wurden, indem Kreuzungen der einzelnen Kurven vermieden wurden; aufeinander fallende Kurven wurden nebeneinander

gelegt, ohne daß durch diese Änderungen irgendwelche Verschiebungen von prinzipieller Bedeutung entstanden. Die Kurven lehren, daß, soweit sie den Wirkungen eines Kochsalzzusatzes von 0,0075 bis 0,025 % entsprechen, sie denjenigen im Charakter durchaus analog sind, welche durch Persulfatlösungen in Gebrauchswässern mit verschiedenem, praktisch vorkommenden, natürlichen Chlorgehalt erhalten wurden. Ein Kochsalzgehalt von 0,005 % vermochte in diesem Sinne noch keinen merklichen Einfluß auszuüben; die diesem Chlornatriumgehalt entsprechende Kurve gleicht den in



Figur 2.

destilliertem Wasser erhaltenen. Bei höherem Kochsalzzusatz (0,0075 bis 0,025 %) finden wir stets den charakteristischen Knick, dessen Lage von dem Kochsalzgehalt der Lösung abhängt, in der Weise, daß die Knickung um so höher liegt, je größer der Kochsalzgehalt ist. Der Knick liegt für einen

Kochsalzgehalt v. 0,0075 % bei einer Schwärzung von etwa 0,35 (Pl. 24),
„ „ 0,01 „ „ „ „ „ „ 0,4 (Pl. 25),
„ „ 0,015 „ „ „ „ „ „ 0,75 (Pl. 26),
„ „ 0,02 „ „ „ „ „ „ 0,95 (Pl. 27),
„ „ 0,025 „ „ „ „ „ „ 1,65 (Pl. 28),

Tabelle 1.

Platten-Nummer	Versuchsbedingungen				Schwärzungen					
		Persulfat gelöst in	Einwirk.-Zeit in Min.	Prozentgeh. der Lösg.	c	b	a	1	2	3
8	nicht abgeschw.	—	—	—	2,92	2,76	2,63	2,41	2,09	1,94
	abgeschwächt	dest. Wasser	2 1/2	2	1,53	1,42	1,36	1,26	1,12	0,96
10	nicht abgeschw.	—	—	—	3,18	2,75	2,47	2,22	2,03	1,82
	abgeschwächt	dest. Wasser	5	2	0,52	0,47	0,44	0,41	—	0,32
2	nicht abgeschw.	—	—	—	2,92	2,76	2,63	2,41	2,09	1,94
	abgeschwächt	Charlottenburger Leitungswasser	2 1/2	2	1,60	1,47	1,33	1,24	1,15	1,04
9	nicht abgeschw.	—	—	—	3,18	2,75	2,47	2,22	2,03	1,82
	abgeschwächt	Charlottenburger Leitungswasser	5	2	0,81	0,75	0,69	0,64	0,61	0,56

Tabelle 3.

Platten-Nummer	Versuchsbedingungen					Schwärzungen					
		Persulfat gelöst in		Einwirk.-Zeit in Min.	Prozentgeh. der Lösg.	c	b	a	1	2	3
23	nicht abgeschw.	—		—	—	2,31	—	1,94	—	1,66	—
	abgeschwächt	dest. Wasser + 0,005 %		2 1/2	2	1,16	1,08	1,00	0,89	0,79	0,70
24	nicht abgeschw.	—		—	—	2,29	—	1,94	—	1,60	—
	abgeschwächt	dest. Wasser + 0,0075 %		2 1/2	2	1,12	—	0,88	—	0,71	—
25	nicht abgeschw.	—		—	—	2,28	—	1,93	—	1,57	—
	abgeschwächt	dest. Wasser + 0,01 %		2 1/2	2	1,03	—	0,87	—	0,68	—
26	nicht abgeschw.	—		—	—	2,50	2,36	2,22	—	1,82	—
	abgeschwächt	dest. Wasser + 0,015 %	Chlornatrium	2 1/2	2	1,37	—	1,21	—	1,02	—
27	nicht abgeschw.	—		—	—	2,76	2,61	2,43	—	1,95	—
	abgeschwächt	dest. Wasser + 0,02 %		2 1/2	2	1,51	—	1,25	—	1,00	—
28	nicht abgeschw.	—		—	—	2,50	2,36	2,22	—	1,82	—
	abgeschwächt	dest. Wasser + 0,025 %		2 1/2	2	1,72	1,61	1,56	1,58	1,65	1,59
29	nicht abgeschw	—		—	—	2,28	—	1,93	—	1,57	—
	abgeschwächw	dest. Wasser + 0,03 %		2 1/2	2	2,13	—	1,85	—	1,54	—
30	nicht abgescht	aest. —		—	—	2,50	2,36	2,22	—	1,82	—
	abgeschwächt	Wasser + 0,035 %		2 1/2	2	2,32	2,21	1,93	—	1,64	—

Tabelle 1.

der Sensitometerfelder vor und nach der Abschwächung

4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	Schleier
1,72	1,40	1,33	1,18	0,98	0,80	0,64	0,48	0,37	0,27	0,21	0,18	0,09	0,07	0,06	0,03	0,02	0,29
0,82	0,69	0,59	0,48	0,37	0,29	0,22	0,15	0,11	0,08	0,05	—	—	—	—	—	—	0,21
1,65	1,45	1,29	1,11	0,93	0,74	0,63	0,50	0,40	0,32	0,24	0,20	0,16	—	—	—	—	0,23
—	0,20	—	0,15	—	0,10	—	0,07	—	—	—	—	0,04	—	—	—	—	0,11
1,72	1,49	1,33	1,18	0,98	0,80	0,64	0,48	0,37	0,27	0,21	0,18	0,09	0,07	0,06	0,03	0,02	0,29
0,93	0,85	0,77	0,78	0,78	0,67	0,55	0,42	0,35	0,24	0,20	0,15	0,09	0,07	0,06	0,03	0,02	0,22
1,65	1,45	1,29	1,11	0,93	0,74	0,63	0,50	0,40	0,32	0,24	0,20	0,16	—	—	—	—	0,23
0,52	0,49	0,45	0,43	0,47	0,63	0,52	0,40	0,31	0,23	0,18	0,15	0,12	—	—	—	—	0,21

Tabelle 3.

der Sensitometerfelder vor und nach der Abschwächung

4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	18	20	Schleier
1,28	—	0,96	—	0,66	—	0,38	—	0,20	—	0,09	0,04	0,02	—	—	0,35
0,61	0,53	0,44	0,37	0,29	0,19	0,13	0,10	0,06	0,03	0,02	0,02	—	—	—	0,33
1,25	—	0,88	—	0,60	—	0,36	—	0,18	—	0,04	0,02	--	—	—	0,32
0,55	—	0,42	0,36	0,33	0,33	0,31	0,25	0,20	—	0,04	0,02	—	—	—	0,30
1,22	—	0,90	—	0,61	—	0,39	—	0,21	0,15	0,09	0,06	0,02	—	—	0,25
0,49	—	0,35	0,32	0,30	0,37	0,35	—	0,19	0,13	0,08	0,06	0,02	—	—	0,20
1,43	—	1,08	—	0,75	—	0,47	—	0,28	—	0,08	—	0,02	0,00	0,00	0,27
0,83	0,74	0,71	0,75	0,75	—	0,47	—	0,28	—	0,08	—	0,02	0,00	0,00	0,21
1,55	—	1,09	—	0,82	—	0,50	—	0,27	—	0,14	—	0,07	0,03	0,02	0,37
0,74	0,65	0,63	0,90	0,74	—	0,45	—	0,23	—	0,10	—	0,02	—	0,02	0,32
1,43	—	1,08	—	0,75	—	0,47	—	0,28	—	0,08	—	0,02	0,00	—	0,27
1,39	—	1,04	—	0,75	—	0,47	—	0,28	—	0,08	—	0,02	0,00	—	0,21
1,22	—	0,90	—	0,61	—	0,39	—	0,21	0,15	0,09	0,06	0,02	—	—	0,25
1,16	—	0,86	—	0,61	—	0,36	—	0,21	—	0,09	—	0,02	—	—	0,23
1,43	—	1,08	—	0,75	—	0,47	—	0,28	—	0,08	—	0,02	0,00	—	0,27
1,35	—	0,98	—	0,68	—	0,45	—	0,27	—	0,08	—	0,02	0,00	—	0,25

Tabelle 2.

Platten-Nummer	Versuchsbedingungen: Einwirkungszeit in Minuten	Versuchsbedingungen: Prozentgehalt der Lösung	Schwärzung der nicht abgeschwächten Platten: 0,3	0,5	0,8	1,0	1,2	1,5	1,75	2,0	2,5	3,0
			Es wurden gelöst in Prozenten der ursprünglichen Schwärzung A. durch eine Persulfatlösung in destilliertem Wasser Prozentzahlen:									
8	2 1/2	2	75	68	59	57	54	53	52	49	48	48
10	5	2	84	86	87	87	87	85	84	82	82	83
			B. durch eine Persulfatlösung in Charlottenburger Leitungswasser Prozentzahlen:									
2	2 1/2	2	16	6	9	22	35	42	46	46	49	45
9	5	2	20	20	15	55	63	67	69	70	72	74

Tabelle 4.

Platten-Nummer	Behandlung der Platte	Abschwächung: Einwirkungszeit in Min.	Abschwächung: Prozentgehalt der Lösung	Schwärzungen der Sensitometerfelder: c	b	a	2	4	6	8	10	12	14	16	Schleier
31	unabgeschwächt	—	—	2,50	2,36	2,22	1,82	1,43	1,08	0,75	0,47	0,28	0,08	0,02	0,27
	abgeschw. in dest. Wasser + 0,1 % Chlornatrium	10	2	2,17	2,05	1,94	1,62	1,25	0,94	0.65	0,41	0,20	0,08	0,01	0,21
	abgeschw. Platte fixiert	—	—	1,73	1,47	1,23	0,96	0,69	0,49	0,32	0,16	0,06	—	—	0,21

während bei einem Kochsalzgehalt von 0,03 % und darüber hinaus der charakteristische Knick nicht mehr vorhanden ist. Diese Platte (Pl. 29) hat jetzt in ihrer ganzen Skala nur eine ganz unbedeutende, gleichmäßige Abschwächung erlitten, da sie vollständig unter der „Schutzwirkung" stand. Analoge Versuche unter Zusatz von Brom-, Jod- oder Fluorsalzen zeitigten teilweise analoge Resultate, deren ausführliche Diskussion an anderer Stelle[2]) erfolgt.

Der Chlorgehalt des uns zur Verfügung stehenden Charlottenburger Wassers ist ein verhältnismäßig recht hoher. Gebrauchswasser mit niedrigerem Chlorgehalt verursachen natürlich entsprechend geringere Schutzwirkung; eine solche tritt auch bei natürlichem Wasser nicht ein, wenn der Chlorgehalt unterhalb der von uns im vorstehenden ermittelten Grenze der Einwirkung liegt. Die Mehrzahl der Leitungswässer besitzt einen Chlorgehalt, der diesen Grenzwert übersteigt.

Es lag nicht im Bereiche der Aufgabe, die wir uns gestellt hatten, die chemische Natur der Persulfatabschwächung zu erörtern; ein Hinweis soll im Anschluß an Pinnows Untersuchungen gegeben werden: Pinnow hat gefunden, daß durch Zugabe von Silbernitrat (eines löslichen Silbersalzes) zum Persulfatabschwächer eine Erhöhung der abschwächenden Wirkung eintritt, er führt also der Lösung Silberionen zu. Durch die Anwesenheit von Chlor im Persulfatlösungsmittel scheidet sich unlösliches Chlorsilber aus, es werden der Lösung Silberionen entzogen und gleichzeitig tritt eine partielle Verminderung der Abschwächung ein (und zwar im Sinne des „persulfatartigen" Charakters des Persulfatabschwächers). Dieser prinzipielle Unterschied mag eine Andeutung geben, in welcher Richtung der Grund des verschiedenen Verhaltens von Persulfatlösungen zu suchen ist.[4])

Weitere Versuche sollen an dieser Stelle nur in bezug auf ihre Ergebnisse besprochen werden; es sei in diesen Fällen, wie auch in bezug auf weiteres Versuchsmaterial für das bisher Besprochene nochmals auf unsere ausführliche Mitteilung an anderer Stelle verwiesen.

Sowohl in destilliertem Wasser wie in chlorhaltigem Gebrauchswasser nimmt das Maß der Abschwächung durch Verlängerung der Einwirkungszeit mehr zu als durch die Erhöhung des Prozentgehaltes der Lösung.

Mehrfach wiederholte Abschwächung an der gleichen Platte in einer mit destilliertem Wasser hergestellten Persulfatlösung hat die

gleiche Wirkung wie die erste Abschwächung, während im gleichen Falle bei Verwendung von chlorhaltigem Wasser die zweite und dritte Abschwächung bedeutend weniger einwirkt als die erste.

Der in Wasser mit bestimmtem Chlorgehalt stets erhaltene „Knick" der Gradationskurve für die abgeschwächte Platte liegt im Gebiete um so geringerer Schwärzungen, je intensiver die Abschwächung in bezug auf den Prozentgehalt der Persulfatlösung als auch auf die Einwirkungszeit gestaltet wird. Der Knick selbst bedeutet für die von ihm betroffenen Schwärzungswerte bei sehr energischer Einwirkung eine vollständige Umkehrung, da die Gradationskurve in diesem Gebiete einer ~-förmigen Linie entspricht.

In Persulfat abgeschwächte Platten färben sich bei starker Belichtung violettrot, was nicht nur durch eine Behandlung der abgeschwächten Platten im Fixierbad, sondern auch durch das Baden in einer Entwicklerlösung verhindert werden kann; im Entwickler werden abgeschwächte Platten ohne Gradationsänderung ein wenig verstärkt; im Fixierbade gehen die abgeschwächten Platten ohne Gradationsänderung etwas zurück. Tabelle 4 enthält als Beispiel einen Versuch, in welchem die Abschwächung durch einen verhältnismäßig hohen künstlichen Chlorzusatz zur Persulfatlösung auf ein sehr geringes Maß herabgedrückt ist (0,1 % Chlornatrium, 10 Minuten Einwirkungsdauer), indem die „Schutzwirkung" über die ganze Platte ausgedehnt ist; wird eine derartige Platte in das Fixierbad gebracht, so kann dieses stärker abschwächend wirken durch Entfernung der im Persulfatbade gebildeten Fixierbad-löslichen Silbersalze als der eigentliche Abschwächungsprozeß, und das Resultat ist eine progressive Abschwächung der Platte.

Frische Persulfatpräparate, welche noch keine Zersetzung zeigen und nur ganz schwach sauer reagieren, schwächen sowohl in destilliertem wie in chlorhaltigem Wasser nur wenig ab. In diesem Falle wirkt geringer Salpetersäurezusatz erhöhend auf die abschwächende Kraft.

Setzt man zu Persulfatlösungen in destilliertem Wasser Salzsäure in solchen Mengenverhältnissen, die den Chlornatriumzusätzen entsprechen, so tritt ebenfalls die Schutzwirkung ein. Ammoniakzusatz bis zur schwach alkalischen Reaktion (in ähnlicher Weise auch Cyankaliumzusatz) verlangsamt den Abschwächungsprozeß außerordentlich und hebt die Schutzwirkung in chlorhaltigem Wasser auf, da in diesen Fällen ein Chlorsilberlösungsmittel vorhanden ist. Ätzkalizusatz bis zur alkalischen Reaktion verlangsamt ebenfalls den

Abschwächungsprozeß, ohne die Schutzwirkung in chlorhaltigem Wasser aufzuheben.

Persulfatlösungen in hartem Gebrauchswasser schwächen weniger intensiv ab als solche in weichem Wasser.

Ein Einfluß der verwendeten Plattensorte, des Entwicklers und des Fixierbades auf den Grad oder Verlauf der Abschwächung konnte nicht konstatiert werden; die Versuche mit Fixierbad beschränkten sich auf in bezug auf ihre Gebrauchsfähigkeit einwandsfreie Bäder.

Der Schleier der Platten wird im Gegensatz zur Behauptung anderer Autoren stets, wenn auch nur in ganz geringem Maße abgeschwächt, und zwar in destilliertem Wasser etwas mehr als in chlorhaltigem.

Es wurden allgemeine Arbeitsvorschriften und Rezepte für progressive und persulfatartige Abschwächung mit Hilfe des Ammoniumpersulfats gegeben, zur progressiven Abschwächung sind 1 $^0/_0$ ige Lösungen in destilliertem Wasser bei entsprechender Einwirkungszeit, zur persulfatartigen 2 $^0/_0$ ige Lösungen in destilliertem Wasser unter Zugabe von 1,5—2,5 ccm einer 1 $^0/_0$igen Chlornatriumlösung auf 100 ccm Flüssigkeit zu verwenden, wobei von der zugefügten Chlorsalzmenge der Grad der Schutzwirkung abhängig ist.

Charlottenburg, Photochemisches Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule, Ende Juni 1910.

Anmerkungen.

1) Diese Zeitschrift, **VI.** 1908. 130.

2) Erscheint demnächst in der Zeitschrift für Reproduktionstechnik 1910.

3) Photographische Rundschau 1910. 113.

4) Anm. bei der Korrektur: Während des Druckes dieser Arbeit hatten wir Gelegenheit, unsere Auffassung des chemischen Vorgangs bei der Persulfatabschwächung in der Photogr. Rundschau 1910 darzustellen.

(Eingegangen am 7. Juli 1910.)

Über Emission und Absorption leuchtender Gase bei hohen Stromdichten unter Verwendung von Gleichstrom.

Von

Wihelm Jungjohann.

Mit 34 Figuren im Text und 1 Tafel.

Kapitel 1.

Die Erörterung der Gesichtspunkte, welche für Energiemessungen in Gasspektren in Frage kommen, ist bereits in einer gemeinsam mit Herrn Prof. Dr. H. Konen veröffentlichten Arbeit mitgeteilt worden.[1]) Im folgenden soll nun über eine Reihe von Versuchen und Messungen berichtet werden, die ich auf Anregung von Herrn Professor H. Konen im physikalischen Institut der Universität Münster unternommen habe Ich habe Intensitätsmessungen an Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff gemacht, ferner Absorptionsversuche und -Messungen an Stickstoff und Wasserstoff ausgeführt.

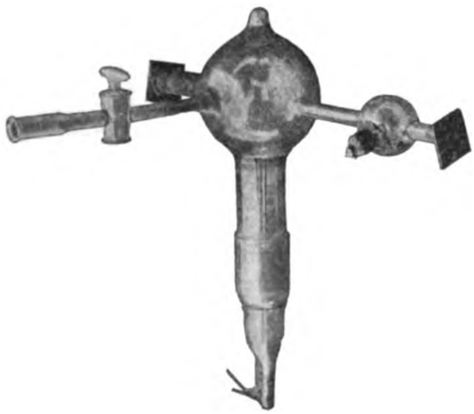
Kapitel 2.

Instrumente und Methoden.

1. Entladungsröhren.

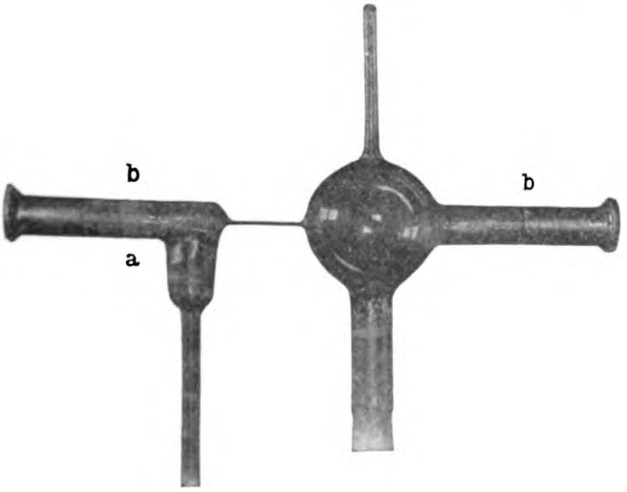
Als Entladungsröhre diente bei den ersten Versuchen und Messungen eine Wehneltröhre von der Form, wie sie Figur 1 zeigt. Sie war mit einer Kapillare von 12 mm lichter Weite versehen, die Anode bestand aus einer Aluminiumscheibe von ca. 2 cm Durchmesser. Es zeigte sich jedoch im Laufe der Untersuchungen, daß diese Form der Röhren nur für geringe Stromstärken, etwa bis 200 Milliampères, zu gebrauchen war, da bei höheren Stromstärken die Kapillare glühend wurde und die Anode abschmolz. Für die weiteren Versuche wurde daher eine nach Angaben von Herrn Prof. Konen angefertigte Röhre benutzt, die von der Firma Dr. H. Geissler in Bonn hergestellt war. Eine ausführliche Beschreibung dieser Röhren findet sich in der Arbeit von Herrn Kyll, mit dem

ich die ersten Messungen gemeinsam ausführte.[2]) Da ich jedoch nach Abschluß der Arbeit des genannten Herrn noch weitere Versuche und Messungen mit diesen Entladungsröhren gemacht habe,



Figur 1.

gebe ich das Wichtigste darüber wieder. Die Form der Röhre ist aus Figur 2 ersichtlich. Die Kugel hatte einen Durchmesser von 10—12 cm, die Kapillare war 10 mm weit. Das Anodenrohr *a* war



Figur 2.

6 cm lang und 4 cm weit. Für die Messungen in Längsdurchsicht waren seitliche Ansatzrohre (*bb*) angebracht von 16—18 cm Länge, auf welche Spiegelglasplatten mit Siegellack aufgekittet waren.

Als Anode diente ein Eisenrohr von 4 cm Länge, das auf einen Eisenstab aufgeschraubt war. Dieser Stab wurde mit Siegellack in das an der Anode befindliche Ansatzrohr eingekittet.

Als Kathode wurde das Wehneltsche Glühblech verwandt.

Um ein Glühendwerden der Kapillare zu vermeiden, war die Röhre mit einem sogenannten heißen Kitt, einer Mischung von Glaserkitt, Mennige und Eisenfeilspänen in einen Blechkasten eingeschlossen, der mit ständig ab- und zufließendem Wasser zum Kühlen der Röhre gefüllt wurde.

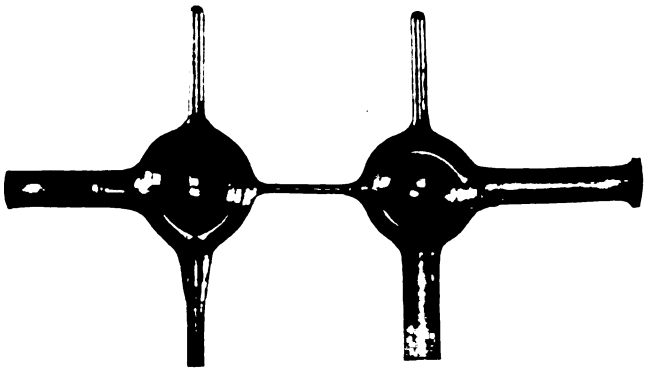
Mit den eben beschriebenen Röhren habe ich, in Gemeinschaft mit Herrn Kyll, eine Reihe von Messungen an Stickstoff ausgeführt.[3]) Diese Entladungsröhren haben manche Vorteile. Es ist bei Verwendung Wehneltscher Kathoden leicht, mit Lichtspannung zu Gasentladungen von mehreren Ampère zu gelangen, wenn man Kathoden von genügender Oberfläche verwendet. In der Tat haben neben Wehnelt selbst eine Reihe anderer Beobachter, wie Wiedemann, Geiger, Janicki u. a. derartige Röhren verwendet. Dabei haben die einen die Gasentladung als Lichtquelle verwendet, die andern den bogenähnlichen Entladungsvorgang an der Anode, der eintritt infolge des Anodenfalles, wenn man durch Verkleinern der Anode die Stromdichte an derselben genügend steigert. Man erhält alsdann einen Vorgang, der dem von Hagenbach[4]) kürzlich beschriebenen Bogen unter vermindertem Druck in den wesentlichsten Zügen gleicht.

Diese Röhren zeigen jedoch neben dem Vorteil, daß die Glühkathode den Potentialfall an der Kathode auf einen geringen Betrag herabsetzt, den Nachteil, daß bei höheren Stromstärken das Platinblech leicht durchbrennt. Man ist dann gezwungen, Gas einzulassen, den Schliff auseinanderzunehmen und ein neues Blech einzusetzen, eine Operation, die viel Zeit in Anspruch nimmt.

Ich habe mit diesen Spektralröhren mit Wehneltkathode eine Reihe von Versuchen angestellt, indem ich deren Form nach den verschiedensten Richtungen variiert habe. Es hatte sich gezeigt, daß die Kapillare an der Anschmelzstelle mit dem Anodenrohr sehr leicht entzweisprang. Hieran konnte entweder die Erwärmung der Anode oder ein ungleichmäßiges Aufliegen von der Kugel und dem Anodenrohr Schuld sein. Um beides zu vermeiden, wurde das kurze Anodenrohr ebenfalls durch eine Kugel von 12 cm Durchmesser ersetzt (siehe Figur 3).

Ferner bin ich mit dem Durchmesser der Kapillare bis auf 1 mm heruntergegangen und habe Stromdichten von über 60 Amp./qcm erreicht.[5]) Dabei war die Grenze der Stromsteigerung noch keineswegs erreicht. Es war lediglich unmöglich, bei derartigen, starken Bogenentladungen gleichkommenden Stromdichten Glasröhren zu verwenden.

Trotz mancher guten Erfolge habe ich schließlich die beschriebenen Röhren mit Wehneltkathode wieder verlassen. Die Notwendigkeit, einen besonderen Strom zur Heizung der Kathode zu benutzen, der dazu bei größerer Oberfläche der Kathode um 10 Ampère herum betragen muß, somit viel Wärme produziert, bedingt eine ziemlich große Dimensionierung der Röhre, die mit ihrem Kühlgefäß unhandlich wird. Dazu ist es, wie bereits bemerkt, kaum zu vermeiden, daß bei derartig starken Strömen, wie ich sie verwendete, das Kathodenblech hin und wieder durchbrennt. Die hiermit verbundenen Nachteile lassen sich nur unvollkommen durch



Figur 3.

Stromdichten in Ampère.

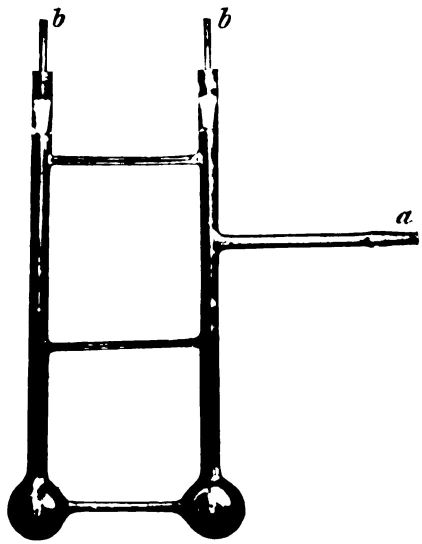
	Durchm. der Kap. in mm	6,78	100	500	800	1000	1500	1880 M. A.
Jungjohann	1		12,72	63,60	—	—	—	—
—	2		3,18	15,9	25,44	—	—	—
—	3		1,41	7,07	11,31	14,14	21,21	—
—	6		0,35	1,75	2,8	3,54	—	—
—	10		0,13	0,64	1,02	1,27	—	—
Geiger	25							0,15 (Maximum)
Kalähne	3	0,002	(Maximum)					

vorherige Anlage mehrerer Reserveglühkathoden vermeiden. Vor allem aber halten die Glasgefäße nicht die nötige Stromdichte aus. Da man wegen der Glühkathode, die nebst den zu ihrer Erneuerung erforderlichen Ansatzstücken der Röhre nicht unter eine gewisse Grenze verkleinert werden darf, der Röhre ziemliche Dimensionen geben muß, so verbietet sich die Verwendung von Quarzgefäßen schon wegen technischer Schwierigkeiten und den für mäßig dotierte Institute unerschwinglichen Kosten.

Ich habe nun gefunden, daß sich durch eine einfache Modifikation der genannten Röhren eine für viele Zwecke äußerst brauchbare Form von Spektralröhren ergibt, die etwa in der Mitte zwischen einer für Hochspannung berechneten und einer Wehneltschen Röhre liegt. Man kann nämlich auf den Heizstrom der Glühkathode gänzlich verzichten. In vielen Gasen genügt bis zu Drucken von 10 mm hinauf ein Induktionsstoß eines kleinen Induktoriums oder auch nur das Annähern einer geriebenen Hartgummi-, Glas- oder Siegellackstange an eine mit passender Kathode versehenen Röhre, um eine Entladung zu bewirken, wenn nur die zur Verfügung stehende Spannung etwa 800 Volt[6]) beträgt. Es genügt dazu, an der Kathode ein kleines Stück, etwa 0,25 qcm Platinblech von etwa 0,001 mm Dicke anzubringen, das vorher durch Eintauchen in eine wässerige Lösung von Calciumnitrat + Baryumnitrat und Glühen in einem Bunsenbrenner mit einer dünnen Schicht der Oxyde überzogen ist. Je dünner der Überzug ist, desto vorteilhafter arbeitet die Röhre; auch kann das Platinblech noch viel kleinere Abmessungen haben. Nähert man einer derartigen Röhre z. B. einen geriebenen Hartgummistab, so bemerkt man bei angelegtem Potential eine leuchtende Vorentladung (Glimmentladung), der das Einsetzen der Bogenentladung mit einem gewissen Zwischenraum, meist unmittelbar, folgt. Die Bogenentladung ist dadurch charakterisiert, daß ein Punkt des Platinbleches durch die Entladung selbst zum Glühen gebracht wird. Dadurch wird der Kathodenfall auf wenige Volt herabgesetzt und die Klemmspannung der Röhre sinkt unter Umständen bis auf 100 Volt und weniger. Der Energieverbrauch beschränkt sich im wesentlichen auf die positive Säule und den Anodenfall, so daß sich, wie beim Bogen, die Anode am stärksten erhitzt. Das negative Glimmlicht fehlt.

Nach zahlreichen Vorversuchen habe ich die folgende Form der Röhre gewählt (siehe Figur 4). Sie ist von der Firma Heraeus aus Quarzglas hergestellt und kann bei *a* mittels eines Glasschliffes

mit der Pumpe verbunden werden. Die Länge der Schenkel *bb* beträgt etwa 22 cm. Die Kugeln haben einen Durchmesser von rund 3 cm. Die Kapillare ist innen etwa 2 mm weit und 66 mm lang. Sie kann sowohl enger wie auch länger gewählt werden. Ich habe dies vermieden, um die Röhre auch zu Absorptionsversuchen benutzen zu können. Bei *b* sind Nickelstahlelektroden mit Konus eingeschliffen, die durch Aufgießen eines Tropfens Quecksilber gedichtet werden. Die Elektroden sind aus Stahldraht von etwa 2 mm Durchmesser gefertigt und tragen an ihrem unteren Ende ein einige Zentimeter langes dickeres Stück befestigt, das im



Figur 4.

Bedarfsfalle durch Aluminiumzylinder ersetzt werden kann.[7]) Das zur Kathode bestimmte Ende trägt einen Schlitz, in den ein Stückchen Platinblech von der beschriebenen Beschaffenheit eingeklemmt wird.

Die Charakteristik der Röhren gleicht im ganzen der Charakteristik der Wehneltröhren. Bei bestimmten von Gas zu Gas wechselnden Drucken setzt die Entladung auch bei 840 Volt von selbst ein. Andernfalls genügt, wie bereits erwähnt, die Annäherung eines geriebenen Hartgummistabes. Die Wirkung desselben äußert sich vorzugsweise an der Anode. Vielfach genügte es auch, die Röhre durch Berühren oder besser durch Bestreichen mit einer Flamme abzuleiten. Dies erwies sich manchmal als notwendig,

wenn die Röhre längere Zeit gebrannt hatte, bevor man die Entladung durch elektrostatische Wirkung einleiten konnte. Neben der ableitenden Wirkung einer Flamme besteht auch eine Wirkung der Wärme. Auch wenn man die Röhre mittels einer Bunsenflamme zu schwacher Rotglut erhitzt, tritt eine Herabsetzung des Entladungspotentials ein. Da man bei diesen Versuchen eine intensive blaugrüne Phosphoreszenz des Quarzgefäßes unter dem Einflusse der ultravioletten Strahlung der Bunsenflamme beobachtet (der innere Kegel ist besonders wirksam), so liegt es nahe, eine Wirkung des ultravioletten Lichtes anzunehmen. Diese Annahme trifft indes nicht zu, wie man sich durch Kontrollversuche mit Hilfe einer Bogenlampe und des durch eine Quarzlinse konzentrierten Lichtes einer Funkenstrecke überzeugen kann.[6])

Ebensowenig zeigte die Strahlung von in die Nähe gebrachtem Radiumbromid eine herabsetzende Wirkung. Doch hatte bei dem Versuch die Strahlung zuerst 0,5 mm Glas und dann das Quarzglas zu durchdringen; möglicherweise ist das negative Resultat darauf zurückzuführen.

Endlich genügt es auch, wie bereits erwähnt, zur Einleitung der Entladung einen Induktionsstoß eines kleinen Induktoriums durch die Röhre gehen zu lassen. Dazu wird ein Pol mit der entfernteren Elektrode, der andere mit dem Platindraht verbunden, den man in das Glasstück einsetzt, das die Röhre mit der Pumpe verbindet.

Mit Hilfe der genannten Mittel gelingt es unschwer, bei Drucken von rund 0,5 bis 10 mm, also gerade in dem für die meisten spektroskopischen Zwecke in Frage kommenden Druckgebiete Entladungen einzuleiten. Die Grenzzahlen wechseln mit dem benutzten Gase und mit der Röhre. Will man zu höheren Drucken übergehen, so empfiehlt es sich, zuerst die Entladung bei niedrigeren Drucken einzuleiten und dann während des Durchgehens des Stromes Gas einzulassen. Evakuiert man unter eine bestimmte Grenze, so tritt zunächst die Glimmentladung ein, die Stromstärke geht herunter und zuletzt erlischt die selbständige Strömung. Innerhalb des genannten Druckintervalls läßt sich die Stromstärke jedoch in einfachster Weise regulieren und bleibt bis auf Bruchteile eines Prozentes konstant. Geht man bei Röhren von der beschriebenen Größe erheblich unter 50 Milliampère herunter, so setzt leicht die Glimmentladung ein, indem die verhältnismäßig geringe Wärmemenge, die an der Kathode produziert wird, durch Wärmeleitung abgeleitet wird und der Rest nicht mehr genügt, um die zur Be-

seitigung des Kathodenfalls nötige Temperatursteigerung hervorzubringen. Unter gewissen Umständen beobachtet man alsdann einen periodischen Wechsel zwischen Bogen- und Glimmlichtentladung. Nachdem die Glimmentladung einige Zeit gedauert hat, steigt infolge des erhöhten Kathodenfalles die Temperatur der ganzen Kathode und die Temperatur des Platinbleches überschreitet die zur Erreichung der Bogenentladung notwendige Grenze. Sobald dies geschehen ist und die Bogenentladung beginnt, sinkt die an der Kathode geleistete Arbeit, das Glimmlicht setzt wieder ein und der Vorgang wiederholt sich.

Man kann die Glimmlichtentladung vermeiden, wenn man das Oxydblech genügend verkleinert, aus möglichst dünnem Blech herstellt und mittels eines dünnen Drahtes mit der Stahlkathode verbindet. Mit steigender Stromstärke nimmt der Durchmesser der an der Kathode glühenden Stelle zu. Man bemerkt jedoch erst bei Strömen von 0,7 Ampère aufwärts Zeichen einer stärkeren Verdampfung der die Kathode bedeckenden Oxyde. Es bildet sich dann eine unmittelbar der Kathode aufsitzende Aureole von rotgelber Farbe, die neben einigen Linien des Calciums und Baryums die Oxydbanden der beiden Metalle zeigt. Diese Bemerkung stützt sich nur auf okulare Beobachtung. In den Spektren der Kapillare ist im allgemeinen nichts von den Linien der beiden Metalle zu bemerken. Es empfiehlt sich indes, einen Überschuß von Oxyd an der Kathode zu vermeiden. Denn infolge der Verdampfung eines Teiles desselben bildet sich in der Kapillare ein Oxydanflug, der bei Glühhitze das Quarzglas angreift und trübt. Für den normalen Gebrauch der Röhre in Längsdurchsicht ist dies jedoch ohne Bedeutung, da sich die Trübung auf die Kapillare beschränkt und erst nach wochenlangem Gebrauche eintritt, außerdem bei der nötigen Vorsicht ganz vermieden werden kann. Aus dem genannten Grunde empfiehlt es sich ferner, stets von der Seite der Anode her zu beobachten. Bei längerem Gebrauche und bei Verwendung höherer Stromstärken zerstäubt zudem die Kathode und bildet allmählich einen braunen Überzug auf der Innenseite der Röhre, der aus Eisen und Platin besteht. Er ist jedoch leicht mit verdünnter Salpetersäure zu entfernen.

Ich habe in den Quarzröhren Ströme bis 1,5 Ampère benutzt. Eine weitere Steigerung verbietet sich durch die zunehmende Erhitzung der Anode, die bereits bei 0,7 Ampère lebhaft glüht. Auch die Kapillare wird bei der genannten Stromstärke bereits zur Gelb-

glut erhitzt. Trotzdem ist infolge der langen. Schenkel eine Kühlung der Elektroden überflüssig.

Bei Stromstärken von etwa 0,2—1,5 Ampère bzw. Stromdichten von 6—30 Amp./qcm cr. leuchteten die Röhren mit verschiedenen Gasfüllungen mit bogenähnlichem Glanze. In der Nachbarschaft der Röhren tritt eine starke Ozonbildung ein, die bei verschiedenen Gasen verschieden stark ist, besonders stark bei CO-Füllung. Zur Aufnahme einer mit Stickstoff gefüllten Röhre mit Hilfe eines Rowlandschen Konkavgitters von 180 cm Brennweite, geringer Breite der geteilten Fläche und mäßiger Lichtstärke genügte eine Expositionszeit von 1 bis 2 Minuten, um in der ersten und zweiten Ordnung das ganze Spektrum unterhalb $\lambda = 4800$ auf gewöhnlichen Platten zu erhalten. Ein Konkavgitter von 4 m Radius lieferte in der dritten Ordnung das gleiche Spektrum in 10 Minuten. Ähnliche Expositionszeiten ergaben sich für Röhren mit Wasserstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd usw. Die genannten Zahlen haben selbstverständlich keinen absoluten Wert, da sie von zu vielen wechselnden Bedingungen abhängen, genügen jedoch, um einen Vergleich mit gewöhnlichen Spektralröhren zu ermöglichen, die, mit einem Induktorium von 40 cm Schlagweite und einem Primärstrom von etwa 8 Ampère betrieben, stundenlange Expositionszeit erforderten.

Die Füllung und Reinigung der Röhren unterscheidet sich nicht von dem gewöhnlich bei Spektralröhren angewendeten Verfahren. Ich verweise besonders auf die Abhandlung von Paschen[9]) und mache nur einige Bemerkungen. An störenden Verunreinigungen der Röhren habe ich besonders Wasserstoff, Wasserdampf, Quecksilber sowie Kohlenstoff und seine Verbindungen bemerkt. Die Linien des Quecksilbers sind, zumal bei photometrischen Messungen, sehr störend. Sie rühren zum Teil von dem aus der Pumpe stammenden Quecksilberdampf her, werden jedoch nur stark, wenn die Dichtungen der Elektroden nicht sorgfaltig hergestellt sind. Beim Einsetzen der Elektroden und dem Aufgießen des Quecksilbers ist peinlich darauf zu achten, daß keine Spur des Metalles in die Röhre eindringt. Nur dann läßt sich der Quecksilberdampf der Röhre durch häufiges Erhitzen, Ausspülen und starkes Evakuieren, eventuell mit Hilfe flüssiger Luft und Kohle unschädlich machen.

Der Wasserstoff stammt aus den Elektroden, die längere Zeit erhebliche Mengen des Gases abgeben. Man erhält alsdann, trotz sorgfältigsten Trocknens, meist gleichzeitig das Spektrum des Wasserdampfes, wohl infolge einer Wasserabgabe der Oxydkathode

und teilweiser Reduktion der Oxyde durch den Wasserstoff. Nach einiger Zeit läßt jedoch die Wasserstoffproduktion nach, und mit ihr verschwindet auch das Wasserdampfspektrum. Eine Bestätigung dieser Erklärung des Auftretens der Wasserdampfbanden ergibt sich auch, wenn man die Röhren mit möglichst sorgfältig hergestelltem und getrocknetem Wasserstoff füllt. Man erhält alsdann neben den Linien des Serienspektrums und dem zweiten Wasserstoffspektrum (Viellinienspektrum) zugleich Linien der stärksten Wasserdampfbande bei 3064. Das Auftreten von Linien des Wasserstoffs kann ferner dadurch herbeigeführt werden, daß man die Röhre mit einer Wasserstoff- oder Kohlenwasserstoffflamme stark erhitzt. Es diffundieren alsdann Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff ins Innere der Röhre.

Die Spektra des Kohlenstoffs und seiner Verbindungen rühren zum Teil von Verunreinigungen der Röhren selbst, zum größeren Teil von dem Kohlenstoff der Stahlelektroden her. Bei Stickstofffüllung erhält man daher zunächst das Cyanspektrum, ferner das Kohlenstoffbandenspektrum (Swanspektrum) in mehr oder minder vollständiger Entwickelung, außerdem die Linien des Kohlenstoffs selbst als Verunreinigung. Ist Stickstoff ausgeschlossen, so findet man neben den genannten Spektren vielfach noch die dritte Deslandersche Gruppe der sogenannten Kohlenoxydbanden als Verunreinigung. Alle diese Verunreinigungen sind anfangs störend, verschwinden jedoch bei längerem Stromdurchgang, häufigem Evakuieren, Ausspülen mit Sauerstoff und Ausspülen mit dem Füllgase, so daß man sehr reine Röhren erhalten kann.

Die genaue Bestimmung der elektrischen Eigenschaften der beschriebenen Röhren stößt auf erhebliche Schwierigkeiten. Messungen des Potentialgefälles an der Anode und Kathode sowie des Gradienten in der positiven Säule sind bei den von mir benutzten Stromdichten bisher nicht ausgeführt worden und schwierig, da sich Sonden schlecht einführen lassen und abschmelzen. Wenn man die bei den stärksten bisher benutzten Strömen ausgeführten Messungen extrapoliert, so findet man einen Anodenfall von etwa 20—25 Volt unter der Annahme, daß sich auch in dem fraglichen Bereich der Anodenfall nur langsam mit der Stromdichte ändert und die Änderungen mit dem Druck usw. vernachlässigt werden können. Der Kathodenfall kann nach dem an glühenden Oxydkathoden ausgeführten Messungen abgeschätzt werden und ist jedenfalls sehr klein. Man erhält so Näherungswerte für den Potentialgradienten, die zugleich eine Abschätzung des Energieverbrauches pro Volumeneinheit

ermöglichen. Die so erhaltenen Werte stimmen für ungeschichtete Entladungen angenähert mit denjenigen überein, die aus den bisherigen Messungen über die Abhängigkeit des Gradienten in der positiven Säule von Rohrweite, Druck und Stromstärke gefolgert werden können. Nähere Einzelheiten über diese Messungen siehe weiter unten.

Je nach Stromstärke und Druck erhält man geschichtete oder ungeschichtete Entladungen. Auf der Tafel, Figur 7 und 8, sind einige photographische Aufnahmen der leuchtenden positiven Säule wiedergegeben. Man beachte die auf der Anode (rechts) sichtbaren, leuchtenden Punkte, deren Anzahl ebenfalls von Druck und Stromstärke abhängig ist.[11])

Die Entladung steht ihrem allgemeinen Charakter nach in der Mitte zwischen einer Glimmentladung und einem Bogen und gleicht in mancher Beziehung dem Bogen unter vermindertem Druck, den Hagenbach beschrieben hat und in den sie sich durch Steigerung der Stromstärke kontinuierlich überführen läßt.

Ich habe die Röhren der beschriebenen Art zu verschiedenen Zwecken mit Nutzen verwenden können.

Bei der Benutzung als Lichtquelle zur Photographie von Gasspektren zeigte sich, daß besonders Bandenspektra großer Intensität geliefert wurden. Gemeinsam mit Herrn Prof. Konen habe ich eine große Anzahl von Spektren mit Rowlandschen Konkavgittern aufgenommen, über die in einer späteren Arbeit berichtet werden soll. Ich lege auf der Tafel einige Proben bei, auf die ich noch näher eingehen werde.

An dieser Stelle sollen Messungen und Versuche über den Zusammenhang von Absorption und Emission mit Druck, Stromstärke und Energieverbrauch mitgeteilt werden, ferner soll über die Verwendung der Röhren zu Versuchen, über die Verteilung der Emission, über die Entladungsbahn u. a. m. berichtet werden.

2. Elektrizitätsquelle und elektrische Messungen.

Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 420 Elementen, die in Serie maximal 1,2 Ampère, für kurze Zeit 1,5 Ampère lieferte und aus den Mitteln der Hittorfstiftung beschafft worden ist. Die Batterie ist sehr sorgfältig aufgestellt und durch Paraffin und dicke Glasplatten isoliert. Die Säure ist in der üblichen Weise mit Paraffinöl übergossen; ferner sind die zur Batterie führenden

Leitungen auf Paraffinklötzen montiert. Bei verhältnismäßig sehr geringen Anschaffungskosten hat diese Batterie sich seit mehreren Jahren aufs beste bewährt und ohne jede Störung gearbeitet. Ich habe sie teils als Ganzes, teils mit der Netzspannung von 440 Volt in Serie, teils in parallel geschalteten Gruppen von Elementen benutzt. Als Widerstände dienten teils 110 Voltlampen, welche durch entsprechende Schaltvorrichtungen parallel und hintereinander geschaltet werden konnten, ferner zwei Schieberrheostaten von je 1000 Ohm und Widerstandsbänder der Firma Schniewindt in Neuenrade; diese letzteren Widerstände haben neben großer Billigkeit den Vorzug bequemer Montage, geringer Selbstinduktion und hoher Tragfähigkeit. Die Stromstärke wurde mit einem Universalgalvanometer von Siemens & Halske gemessen; es gestattete Stromstärken bis 1500 Milliampère abzulesen. Die Messung der Klemmspannung geschah mit einem geeichten Elektroskop, da die Zündung der Röhren bei nicht stromfreien Meßinstrumenten Schwierigkeiten bereitete.

3. Photometer.

Die Intensitätsmessungen wurden in Ermangelung eines besseren Instrumentes mit einem Kruessschen Universalapparat mit symmetrischen Doppelspalt nach Vierordt ausgeführt. Das Photometer zeigte hinreichende Dispersion und hatte vor allem eine große Lichtstärke. Dem gegenüber steht der Nachteil der subjektiven Einstellung, und es ist nicht zu leugnen, daß die Vierordtsche Methode manches Fehlerhafte an sich hat. Es zeigte sich jedoch im Laufe der Untersuchungen, daß die Meßfehler 5 % nicht überschritten. Vor der oberen Spalthälfte des Photometers war ein total reflektierendes Prisma von 90^0 angebracht, auf welches das Licht der Röhre durch eine Linse als scharfes Bild des Kapillarendes entworfen wurde. Auf die untere Spalthälfte fiel das Licht der Vergleichslampe, einer Osramlampe von 10 Volt Spannung und 10 Kerzen. Sie war in ein Gehäuse eingebaut, dessen nach dem Photometer zugekehrte Seite eine Milchglasscheibe bildete und stand in einer Entfernung von 10 cm vor dem Spalte. Die Lampe brannte sehr konstant, ihre Stromstärke wurde mit einem empfindlichen Ampèremeter kontrolliert. Außerdem wurde die Intensität der Lampe häufig mit der Intensität der Hefnerkerze verglichen. Der obere Spalt des Photometers, auf den das Licht der Röhre fiel, wurde konstant auf einer bestimmten Breite gehalten. Der untere

Spalt wurde dann bei den Messungen auf die entsprechende Helligkeit des oberen eingestellt. Da es, wie Dietrich[12]) gezeigt hat, nicht zulässig ist, bei vergleichenden Messungen mit dem Vierordtschen Doppelspalt den Vergleichsspalt weiter zu machen als den anderen, so mußte bei höheren Stromstärken, wenn die Intensität der Röhre diejenige der Lampe überwog, vor den oberen Spalt ein Rauchglas gesetzt werden, dessen Absorptionskoeffizient vorher mit dem Photometer bestimmt worden war. Es zeigte sich übrigens, daß das gesamte Spektrum gleichmäßig geschwächt wurde, wie dies auch Kruess[13]) gefunden hat. Der Schwächungskoeffizient war im vorliegenden Falle = 0,72. Zur Messung der Intensität der grünen und blauen Banden und Linien erwies sich die Temperatur der Osramlampe zu niedrig, es wurde daher zu diesen Messungen eine Nernstlampe als Vergleichslichtquelle benutzt.

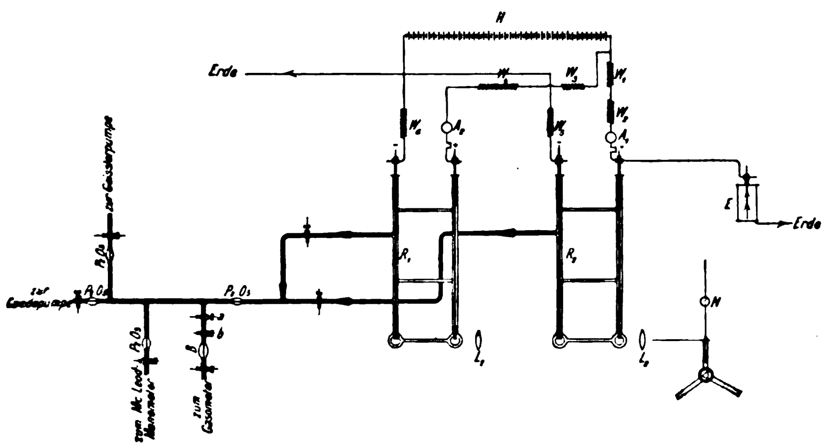
Kapitel 3.

Versuchsanordnung.

Ein schematisches Bild der Zusammensetzung der Apparate ist aus der Zeichnung, Figur 5, ersichtlich. Die Entladungsröhren R_1 und R_2 sind durch Schliffe mit dem Pumpensystem verbunden und können einzeln durch Hähne abgesperrt werden. Behälter B dient zur Aufnahme des zu untersuchenden Gases, das in beliebigen Mengen durch die beiden Hähne a und b eingelassen werden kann. Die Widerstände W_1 bis W_6 waren teils in den positiven, teils in den negativen Zweig der Hochspannungsbatterie H geschaltet. Zwischen den beiden Röhren befand sich eine Linse L_1, die das Licht von R_1 parallel machte, während die Linse L_2 ein deutliches Bild auf den oberen Spalt des Photometers entwarf. A_1 und A_2 sind die beiden Ampèremeter, E ist das zur Messung der Klemmspannung dienende Elektroskop. Die Röhren wurden evakuiert mit einer Gaedeschen Quecksilberluftpumpe,[14]) ferner war eine Geißlerpumpe angeschlossen, um geringe Druckunterschiede regulieren zu können. Durch wiederholtes Evakuieren, Einlassen von trockener Luft oder des zu untersuchenden Gases und Hindurchschicken starker Ströme wurden die Röhren von Verunreinigungen möglichst frei. Das Ablesen hoher Drucke geschah mit einer an der Geißlerpumpe angebrachten Barometerprobe. Drucke bis 4,7 mm wurden mit dem McLeod-Manometer gemessen.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Herstellung, das Reinigen und Trocknen der Gase verwandt.

Der Stickstoff wurde hergestellt aus konzentrierter Ammoniumnitritlösung mit Zusatz von etwas Kaliumbichromat und konzentrierter Kaliumnitritlösung im Gasentwicklungskolben mit Tropftrichter. Man erhält so nach Lord Rayleigh ein von Stickoxyden freies Gas. Durch gelindes Erwärmen auf dem Sandbade entwickelte sich der Stickstoff in langsamem Strome; er wurde in einem Glasgasometer aufgefangen. Bevor er in den Behälter *B* (Figur 5) gelangte, wurde er mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd



Figur 5.

getrocknet und dann durch eine glühende Kupferspirale von dem etwa beigemengten Sauerstoff befreit.

Der Wasserstoff wurde teils aus chemisch reinem Zink und chemisch reiner Schwefelsäure im Kippschen Apparat gewonnen, teils wurde er elektrolytisch aus einer ungefähr sechsfach normalen Natronlauge hergestellt. Er passierte eine Waschflasche mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung, dann konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd.

Sauerstoff wurde ebenfalls elektrolytisch aus Natronlauge gewonnen, es brauchten zu diesem Zwecke ja nur die Pole des Entwicklungsapparates vertauscht zu werden. Größere Mengen — zum Ausspülen der Röhren — wurden durch Erhitzen von Kaliumchlorat und Braunstein in einer schwer schmelzbaren Retorte hergestellt.

Das Kohlenoxyd wurde gewonnen durch Erhitzen von reiner

konzentrierter Schwefelsäure, in die langsam Ameisensäure eintropfte. Es wurde in einem Glasgasometer aufgefangen. Bevor das Gas in die Röhren gelangte, wurde es über festes Kaliumhydroxyd geleitet und mit konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Ferner wurden einige Versuche mit Kohlendioxyd gemacht, das aus den käuflichen Bomben entnommen wurde.

Kapitel 4.

Messungen.

Ehe ich zu den eigentlichen Messungen übergehe, seien einige Bemerkungen über die untersuchten Spektra vorausgeschickt, da die meisten Lehrbücher und Atlanten über die hier in Frage kommenden Punkte nur unvollkommen Auskunft geben.

Figur 9 der Tafel zeigt zunächst das Aussehen der im Rot und Gelb gelegenen Stickstoffbanden, wie sie sich in dem von mir benutzten Vierordtschen Photometer darbieten. Da bekanntlich Aufnahmen mit den kurzbrennweitigen Objektiven der Fernrohre der Spektralapparate zu kleine Bilder liefern, um etwas erkennen zu lassen, so habe ich mich nach dem Vorgang von Lehmann sowie Zenneck und Wien eines Teleobjektives bedient, das ich aus zwei Brillengläsern von + 1,5 bzw. — 1 Dioptrien improvisierte. Die fraglichen Banden erscheinen als eben in Linien aufgelöste ziemlich gleichmäßig helle Streifen, deren Kanten nach dem Rot hin gelegen sind und deren Intensität periodisch zu- und abnimmt. Ein Minimum der Intensität trennt die beiden Hauptteile. Weiter nach rechts sieht man die im Grün gelegenen Banden, die aus kompliziert gebauten hin- und hergehenden Banden bestehen, in ihnen die grüne Quecksilberlinie, weiter rechts folgen blaue Banden. Die Aufnahme ist auf einer panchrometischen Platte von Wratton und Wainwright mit einer Expositionszeit von 3 Min. gemacht. Man sieht, daß bei der Auflösung der Photographie, die etwa der okular erkennbaren Auflösung entspricht, bei passender Wahl der Breite des Kollimator- und Okularspaltes Streifen von praktisch gleichförmiger Helligkeit aus jeder Bande herausgeschnitten werden können.

Daß dieser Eindruck jedoch nur ein subjektiver ist und auf geringer auflösender Kraft beruht, erkennt man aus der nächsten Photographie (Figur 11), die eine viermalige Vergrößerung nach

einer Aufnahme auf den gleichen Platten mit einem kleinen Rowlandschen Konkavgitter von ca. 1,8 m Radius darstellt. Trotz der geringen linearen Dispersion sind die Banden nahezu vollständig in Linien aufgelöst. Es zeigt die auch bei anderen Bandenspektren, wie z. B. dem Emissionsbandenspektrum des Schwefels oder dem Absorptionsbandenspektrum des Jods beobachtete Erscheinung, daß bei vollständiger Auflösung der Bandencharakter des Spektrums nicht mehr zu erkennen ist. Dasselbe erscheint als eine Anhäufung zahlloser Linien. Die starke Linie bei 6563 ist die rote Wasserstofflinie, der ungefähre Ort der Bandenkanten ist durch die angesetzten Wellenlängen gekennzeichnet. Die benutzte Kollimatorspaltbreite betrug in der Gegend der roten Wasserstofflinie ungefähr 15, ausgedrückt in Ångströmeinheiten. Die beiden Pfeile am Rande der Figur deuten dies an. Es leuchtet daher ein, daß bei photometrischen Messungen ein Integraleffekt beobachtet wird, der seinem Wesen nach identisch ist mit den von Kayser (Astronom. Nachrichten 135, 1—10 [1894]) diskutierten, von der benutzten Spaltbreite abhängenden Verschiebungserscheinung. Wenn die Intensitäten der einzelnen Linien bekannt wären, so ließe sich die tatsächliche beobachtete Intensität berechnen. Dies ist jedoch nicht der Fall. Man kann nur sagen, daß bei unveränderter relativer Intensität der einzelnen Linien die Integralintensität der Intensität jeder einzelnen Linie proportional sein muß.

Ein wesentlich anderes Aussehen zeigen die im Blau gelegenen Stickstoffbanden, die schon dadurch ihre Verschiedenheit von den eben besprochenen Banden an den Tag legen. Figur 12 gibt eine Aufnahme der Bande bei 3999 mit Hilfe eines Rowlandschen Gitters von 4 m Radius in dritter Ordnung und vierfacher Vergroßerung. Trotz der starken Auflösung bleibt hier der Bandencharakter des Spektrums deutlich erkennbar. Von der Kante jeder Bande gehen mehrere Serien von Linien aus, die im weiteren Verlaufe scheinbare Triplets bilden. Auf die Einzelheiten des in neuerer Zeit mehrfach untersuchten Baues der Banden einzugehen hat hier keinen Zweck. Es genügt, hervorzuheben, daß auch hier der gleiche Effekt zu beobachten ist, wie früher. Am Rande ist wieder die in Ångströmeinheiten gemessene Breite des Kollimatorspaltes angezeichnet. Man sieht, daß mit der Entfernung des Spaltes von der Bandenkante sich die Intensität im Okularspalte schnell ändern muß. Um vergleichbare Messungen zu erhalten, muß man sich also eine solche Stellung des Spaltes aussuchen, bei welcher der Okularspalt noch gleichmäßig beleuchtet ist. Außerdem muß man die Stellung beider Spalte unverändert beibehalten. Dabei ist noch die

Voraussetzung zu machen, daß die Intensitätsverteilung innerhalb der einzelnen Linien, aus welchen sich die Bande zusammensetzt, sich nicht mit der Stromstärke und den sonstigen Versuchsbedingungen ändert. Ich komme auf diesen Punkt noch später zurück.

Ein Bild der Stickstoffbanden, wie sie eine gewöhnliche Geißlerröhre im blauen und ultravioletten Teile des Spektrums zeigt, gibt die Figur 10. Sie ist eine Aufnahme mit einem kleinen Konkavgitter von 1 m Radius und enspricht etwa dem Bilde, daß sich dem Auge in dem von mir benutzten Instrumente bot, soweit die Banden sichtbar sind.

Endlich gibt Figur 13 eine Aufnahme mit einem 1,8 m Konkavgitter mit einer meiner Gleichstromröhren in Bruchteilen einer Sekunde mit CO-Füllung der Röhre. Von diesen Banden gilt das gleiche, wie für die blauen Banden des Stickstoffs.

An den eben beschriebenen Spektren wurden folgende Messungen vorgenommen: bei Stickstoff die Abhängigkeit der Intensität der positiven Banden von der Stromdichte und vom Drucke, ferner wurde die Intensität einiger blauen Banden gemessen. Bei Wasserstoff wurde die Intensität der Linien H_α, H_β, H_γ, H_δ, bei Kohlenoxyd je eine rote, grüne und blaue Bande und bei Sauerstoff eine rote, grüne und blaue Linie gemessen. Zu gleicher Zeit wurde die Klemmspannung der Röhre bestimmt.

Sehr schwierig gestalten sich die Absorptionsmessungen. Schaltet man zwei Röhren hintereinander, so muß zunächst sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Kapillaren genau axial sind, da im anderen Falle die Intensität der Emissionsröhre so gering ist, daß sie gegen diejenige der Absorptionsröhre fast verschwindet. Durch längeres Ausprobieren und Zwischenschaltung einer geeigneten Linse erreicht man es, daß die Intensitäten beider Röhren ungefähr gleich sind. Statt der Emissionsröhre wurde zeitweise eine Nernstlampe verwandt, und es sei an dieser Stelle bereits bemerkt, daß ich gerade mit dieser Anordnung die günstigsten Resultate erzielte, abgesehen davon, daß die Messungen bei weitem einfacher sind als mit zwei hintereinander geschalteten Röhren. Man kommt dann mit zwei Messungen aus, da nur die Intensität der Absorptionsröhre und diejenige der beiden Lichtquellen zusammen bestimmt zu werden braucht, nachdem die Helligkeit der Nernstlampe durch eine Reihe von Messungen bekannt ist.

Die Absorptionsmessungen mit zwei Röhren geschahen in folgender Weise: Zuerst wurde die Gesamtintensität bestimmt, darauf die Emissionsröhre abgeblendet und die Intensität der Absorptionsröhre allein gemessen. Endlich wurde diese ausgeschaltet, die

Stromstärke reguliert und die Intensität der Emissionsröhre bestimmt. Bezeichnet man dann die Intensität der Emissionsröhre mit J_1, diejenige der Absorptionsröhre mit J_2 und endlich die Intensität beider Röhren zusammen mit J_3, so erhält man für das Absorptionsvermögen in dem untersuchten Wellenlängengebiet:

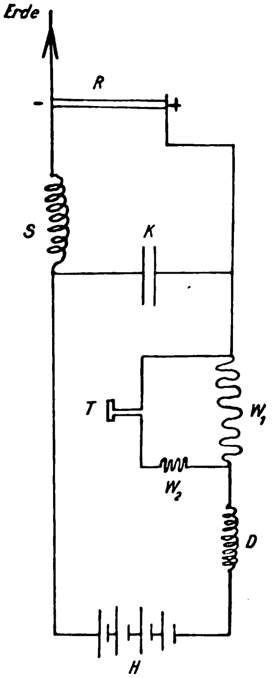
$$a = \frac{J_1 + J_2 = J_3}{J_1}.$$

Über die Resultate dieser Messungen siehe weiter unten.

Außer den Messungen wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, die Aufschluß geben sollten, wie weit eine etwaige Absorption mit den vorhandenen Hilfsmitteln zu beobachten war. Die Versuche wurden hauptsächlich mit Wasserstoff vorgenommen, da man an diesem Gase häufig Selbstumkehr beobachtet hat.[15]) Die Entladungen zweier hintereinander geschalteten Röhren wurden im Photometer mit einem Prisma von großer Dispersion resp. kleinem Gitter beobachtet: Eine Umkehr war nicht zu bemerken. Der Druck wurde bei den Versuchen von 0,1 bis 25 mm variiert, die Stromdichte bis ungefähr 13 Amp./qcm gesteigert. Auch wenn die Emissionsröhre durch eine Nernstlampe oder Bogenlampe ersetzt wurde, war keine Umkehrerscheinung zu beobachten. Dagegen habe ich eine Selbstumkehr der Wasserstofflinien häufig an den Gitterphotographien bemerkt.

Auch ein anderer Versuch ergab keine direkten Resultate. Die Kathodenkugel der anfangs benutzten Glasröhre (Figur 2) wurde allein als Entladungsröhre verwandt, die Kapillare war zugeschmolzen. Als Elektroden dienten die beiden Kupferstäbe, zwischen denen früher das Glühblech eingeklemmt wurde. Als Anode wurde ein Stahlzylinder von 2 cm Länge und 2 mm lichter Weite aufgeschraubt, als Kathode ein Stückchen Platinblech in den anderen Kupferstab eingeklemmt. Das Blech war, wie bei der Quarzröhre, mit Calcium + Baryumnitrat überzogen. Als Stromquelle dienten 440 resp. 220 Volt. Die Entfernung der Elektroden betrug 2 cm. Es wurden einige Versuche mit Wasserstoff gemacht. Es zeigte sich beim Durchgange des Stromes das Serienspektrum und das Vielinienspektrum, letzteres relativ stark; die Kathode glühte stark, die Anode war mit vielen leuchtenden Punkten bedeckt. In der Mitte befand sich ein völlig dunkler Raum. Die Entladungen blieben bis zu Drucken von 10 cm; die Kugel fluoreszierte intensiv grün. Evakuiert man während der Entladung, so dehnt sich bei niedrigen Drucken das Kathodenlicht immer mehr aus; die Punkte auf der Anode werden weniger, verdicken sich und fließen zuletzt zu einem Wulst zusammen. Die Kathodenstrahlen werden so in-

tensiv, daß der Wulst auf der Anode gleichsam fortgeblasen wird. Bei 0,01 mm setzt Glimmlicht ein und die Entladungen erlöschen. Bei hohen Stromstärken, etwa 5 Ampère, zerstäubt die Stahlanode unter lebhaftem Funkensprühen und es zeigt sich das Eisenspektrum in äußerst scharfen Linien.



Figur 6.

Zur Beobachtung einer ev. Absorption wurden die Entladungen in den Brennpunkt eines Hohlspiegels gebracht: Keine Absorptionserscheinung bemerkbar. Dann wurde die Kugel versilbert und durch eine feine Öffnung beobachtet. Auch hier ist keine Umkehrerscheinung zu sehen, die Linien erscheinen im Gegenteil sehr scharf.

Zur Kontrolle wurde ein Versuch mit Natrium gemacht. In die hohle Anode wurde eine Natriumverbindung gebracht — ich benutzte Natriumbromid — und die Entladung eingeleitet. Es zeigte sich die intensive gelbe Linie nebst einer Anzahl von Serien, außerdem die Bromlinien. Eine Umkehr habe ich jedoch nicht beobachtet. Das negative Resultat aller dieser Versuche glaube ich auf das geringe Auflösungsvermögen der mir zur Verfügung stehenden Instrumente zurückführen zukönnen, da in Wirklichkeit, wie aus den folgenden Messungen hervorgeht, eine ganz bedeutende Absorption vorhanden ist.

Endlich erwähne ich noch einige Versuche, die ich mit der Quarzröhre angestellt habe. Betrachtung der Entladung im rotierenden Spiegel ergaben, innerhalb der Genauigkeit der Methode, daß sie kontinuierlich war. Ein im Nebenschluß befindliches selbsttönendes Telephon blieb ruhig. Eine Kapazität von neun Leidener Flaschen, welche der Röhre parallel geschaltet war, hatte keinen Einfluß auf die Entladung.

Um die Wirkung eines Schwingungssystems auf die Strombahn zu prüfen, wurde die Versuchsanordnung des tönenden Bogens getroffen (siehe Figur 6). Der Entladungsröhre *R* parallel war eine kräftige Selbstinduktionsspule und eine Kapazität geschaltet. In den Nebenschluß war ein selbsttönendes Telephon gelegt mit einem Vorschaltwiderstand von 50000 Ohm. Als Drosselspule war in den positiven Zweig ein kleiner Elektromagnet von Hartmann und Braun eingeschaltet. Bei einer Kapazität von $^1/_{10}$ Mikrofarad tönte

das Telephon deutlich. Bei 1 Mikrofarad (Kondensatoren von Mix und Genest, je 2 Mikrofarad) war ein lautes Tönen vernehmbar, die Farbe des leuchtenden Stickstoffs schlug von orange in blau um. Eine Umwandlung in das Linienspektrum wurde in keinem Falle beobachtet, es war nur eine Intensitätszunahme der blauen Banden zu bemerken. (Fortsetzung folgt in Heft 4.)

Kleine Mitteilungen.

Antwort an Herrn K. Schaum; von **W. H. Idzerda.**

Der Ritter-Effekt.

Die Tatsache, daß bei der Vorbestrahlung durch eine spektrale Zone das Becquerelsche Phänomen im weiteren Sinne nicht oder kaum nachweisbar bei Silberhaloidkörnern von einem bestimmten Reifungsgrad auftritt und deshalb die Bedingung zur regressiven Reaktion durch nachherige Bestrahlung mit Licht anderer Wellenlänge fehlt, habe ich vermutet[1]) und wurde durch die Versuche Lüppo-Cramers bestätigt.[2]) Die „action excitatrice" weniger ausgedehnter Zonen von ganz kurzen Wellenlängen, durch welche das Becquerelsche Phänomen im weiteren Sinne und deshalb durch Nachbelichtung auch der Ritter-Effekt auftreten kann (Lüppo-Cramer,[3]) K. Schaum,[4]) ist von mir nicht angezweifelt worden.[5])

Die Solarisation.

Daß Licht engbegrenzter Zonen (J. Waterhouse, K. Schaum[6]) anscheinend schwierig die Solarisationsphänomene gibt, während bei ausgedehnten Zonen diese scheinbar leichter auftreten, gab mir Anlaß zur Aufstellung der Hypothese, daß die solarisierende Wirkung von Licht einer einzigen Wellenlänge wahrscheinlich nur der inneren Wanderung des Halogens nach der Oberfläche hin zu verdanken sei,[7]) während bei der Solarisation durch Bestrahlung mit Licht mehrerer Wellenlängen (Zone) das nicht aus dem Attraktionskreis gekommene, an der Oberfläche des Korns befindliche Halogen zu gleicher Zeit auch zur Regression mitwirken kann. Ich bemerkte, daß zur Entscheidung dieser Frage noch wenig Versuchsmaterial vorliegt, denn die gewöhnlichen Spektrumaufnahmen sind nicht immer einwandsfrei, da die meisten Linien nicht einfach zusammengesetzt sind (A. A. Michelson, A. Korn, K. Stoeckl, O. Lummer, E. Gehrke[8]) u. a., Zeemann-Phänomen usw.)

[1]) Phot. Korr. 1909. 200. [2]) Phot. Wochenbl. 1909. 169. [3]) Phot. Korr. 1909. 342. [4]) Phot. Ind. 1909. 946; Phot. Korr. 1909. 474. [5]) Phot. Korr. 1909. 373. Der von mir ausgesprochene Satz, welcher als Arbeitshypothese sich zu den Versuchen des Herrn Schaum eignet, wurde im Juni-Heft 1909 der Phot. Korr. publiziert, also einen Monat vor der Eröffnung des Dresdener Kongresses. Die Versuche Lüppo-Cramers sind im Juli-Heft 1909 der Phot. Korr. kurz vor dem Dresdener Kongreß erschienen. Wenn Herr Schaum seine Versuche unabhängig hiervon durchgeführt hat, so kann dieser Autor doch nicht völlig die Priorität für sich beanspruchen. Wenn er seinen Vortrag in extenso veröffentlichen will, kann die Sache richtig gestellt und entschieden werden inwiefern sein „entschiedenster Protest" (diese Zeitschr. 8. 235. 1910) „raison d'être" hat. [6]) Phot. Korr. 1909. 522. [7]) Phot. Korr. 1909. 522. [8]) Drudes Ann. 8. 325. 1902.

In meiner Hypothese,[1]) nach der Licht einer Wellenlänge λ die Induktion geben kann zur regressiven oder progressiven Reaktion durch Licht einer Wellenlänge λ' ist zur Deutung des Mechanismus eine Trennung, wenn möglich, erwünscht.

Bis jetzt liegen meines Wissens keine Versuche vor, die das Gegenteil meiner Auffassung beweisen.

Die Elder-Schaumsche Hypothese.

An anderer Stelle habe ich die Unrichtigkeit der auf Grund dei chemischen Dynamik von Herrn Schaum gegebenen Deutung einiger Phänomene an Silberhaloiden festgestellt.[2])

Der Bemerkung des Herrn Schaum, daß nur auf dem Boden der chemischen Dynamik eine sachliche Kritik seiner mathematischen Betrachtungen und Schlüsse möglich sei,[3]) kann ich nicht zustimmen. Es genügt bei jeder Theorie überhaupt die Grundlage der These, d. h. hier die Annahme, daß das Silberhaloidkorn ein homogenes System sei,[4]) als unrichtig zu beweisen;[5]) demzufolge sind dann die Resultate unhaltbar und die Theorie hinfällig.

Beim Silberhaloidkorn haben wir es mit mehreren komplizierten heterogenen Systemen zu tun, die nur vom kolloid-chemischen Standpunkt aus (Lüppo-Cramer, R. Lorenz) betrachtet werden können und deren photochemisches Verhalten durch die Konstruktur (Reifungsgrad des Korns) bedingt wird, d. h. ein Silberhaloidkorn als etwas Allgemeines gibt es nicht.

Diesen Reifungsgrad — den bestimmenden Faktor — habe ich in meinem Satz[6]) zum Ausdruck gebracht. Die mathematischen Betrachtungen des Herrn Schaum[7]) berücksichtigen diesen Umstand nicht und können es auch nicht; dieses ist ihr Fehler.

Da also die chemischen — und thermodynamischen Funktionen beim Silberhaloidkorn versagen, ist, meines Erachtens, die Elder-Schaumsche Hypothese als wiederlegt zu betrachten.

s'Gravenhage, Mai 1910.

[1]) Die keine Modifikation der Lüppo-Cramerschen Solarisationstheorie ist, wie Herr Schaum meint (diese Zeitschr. 8. 235. 1910), sondern unabhängig hiervon und im Anschluß an meine vorigen Arbeiten (Phot. Korr. 1909. 111—116; 169 bis 174; 241—242; 282—284; 372—373) aufgestellt wurde. [2]) Phot. Korr. 1910. 222—225. [3]) Diese Zeitschr. 8. 236. 1910. [4]) Zeitschr. f. Elektroch. 1908. 485. [5]) Phot. Korr. 1910. 225. [6]) Phot. Korr. 1909. 284. H. Scholl kommt auf Grund seiner schönen Versuche — die mir damals unbekannt waren — auf ein ähnliches Resultat bei violetter Vorbelichtung und nachheriger Bestrahlung mit Licht anderer Farben bei feuchtem Jodsilber. Er sagt u. a.: „Daß je nach den Umständen, d. h. je nach dem „Erregungszustande" der Membran eine und dieselbe Farbe bald empfindlichkeitssteigernd, bald empfindlichkeitsvermindernd wirken kann." (Drudes Ann. 16. 224—228. 1905), was im Prinzip durchaus meiner Annahme entspricht. [7]) Phot. Korr. 1909. 323.

Nachschrift bei der Korrekturlesung. An andrer Stelle (Phot. Korr. 1910. 379) hat Herr Schaum behauptet, daß zwischen fein- und grobkörnigen Schichten bezüglich des photochemischen Mechanismus am einzelnen Korn keine prinzipielle, sondern nur graduelle Unterschiede bestehen; den Beweis des Gegenteils werde ich später bringen. Nur will ich hier bemerken, daß meines Erachtens Herr Schaum die Vorgänge bei der photochemischen Zersetzung der Silberhaloide als zu einfach und leicht deuten und auffassen will. Bei diesen äußerst verwickelten Reaktionen kann a priori ohne Beweis behauptet werden, daß die Einführung der einfachen Begriffe „homogen" und „graduell" unbedingt zu falschen Konsequenzen führen muß!

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Metzger & Wittig, Leipzig.

IX. Band. Ausgegeben im Dezember 1910. Heft 4.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,

a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit einer Tafel.

1910

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Probstheida,** Hauptstraße 6.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1910. Heft 4.

Über Emission und Absorption leuchtender Gase bei hohen Stromdichten unter Verwendung von Gleichstrom.

Von

Wilhelm Jungjohann.

Mit 34 Figuren im Text und 1 Tafel.

(Fortsetzung aus Heft 3.)

Kapitel 5.

Resultate der Messungen.

1. Stickstoff.

Ich komme jetzt zu den Ergebnissen der Messungen und führe 1. die Intensitätsmessungen, 2. die Absorptionsmessungen und 3. die Potentialmessungen und die sich daraus ergebenden Energiekurven an. Beim Beginn einer jeden Angabe der Meßresultate für die untersuchten Gase gehe ich noch kurz auf einige experimentelle Beobachtungen ein.

Das Stickstoffspektrum zeigte an Verunreinigungen besonders Kohlenoxyd. Es war jedoch durch Ausspülen mit Sauerstoff und durch hohe Stromstärken leicht zu entfernen. Die Farbe des leuchtenden Stickstoffs war orange, steigerte man die Stromdichte, so ging sie in blau über, um endlich bei ca. 1,5 Ampère, intensiv weiß zu werden. Bei niedrigen Stromdichten waren die Entladungen meist geschichtet, bei hohen Stromdichten dagegen stets ungeschichtet. Bei einer Stromdichte von 20 Amp./qcm wurden die roten Banden verwaschen, die blauen blieben bestehen und waren sehr intensiv.

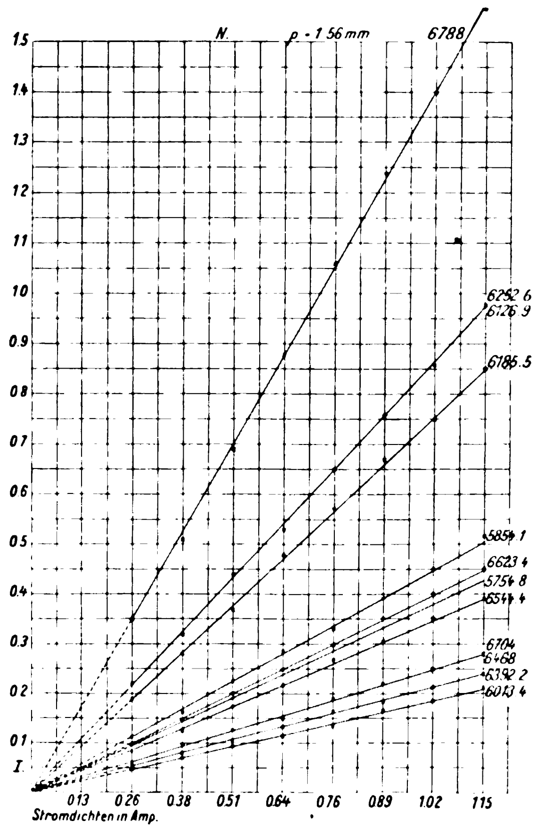
In der Tabelle 1 sind nun zunächst die direkten Messungen im Vergleich zur Glühlampe wiedergegeben. Aus dieser Tabelle, sowie der zugehörigen Kurve, geht hervor, daß die Intensität der einzelnen positiven Banden proportional der Stromdichte wächst. Eine Umrechnung der Werte auf Hefnerkerze, Energien und Korrektion

Intensitäten der pos. N-Banden (bez. auf Nernstlampe).

Tabelle 1.

$p = 1,56$ mm.

Wellenlänge	200	300	400	500	600	700	800	900 M. A.
	0,26	0,38	0,51	0,64	0,76	0,9	1,02	1,15 Amp./cm²
6788	0,35	0,52	0,69	0,88	1,06	1,24	1,40	1,54
6704	0,61	0,95	1,25	1,5	1,92	2,19	2,51	2,8
6623,4	1,0	1,51	2,02	2,5	2,99	3,52	4,0	4,5
6544,4	0,85	1,25	1,75	2,19	2,7	3,07	3,55	3,92
6468,3	0,60	0,89	1,19	1,5	1,9	2,2	2,52	2,85
6394,2	0,55	0,82	1,07	1,35	1,65	1,85	2,15	2,4
6252,6	0,22	0,32	0,44	0,53	0,65	0,76	0,86	0,98
6185,5	0,19	0,28	0,37	0,48	0,57	0,67	0,75	0,85
6126,9	0,22	0,32	0,45	0,55	0,66	0,77	0,88	0,99
6013,4	0,48	0,71	0,94	1,16	1,38	1,65	1,85	2,14
5854,1	1,15	1,65	2,25	2,87	3,31	3,93	4,5	5,19
5754,8	0,95	1,45	1,92	2,45	2,88	3,31	3,8	4,27



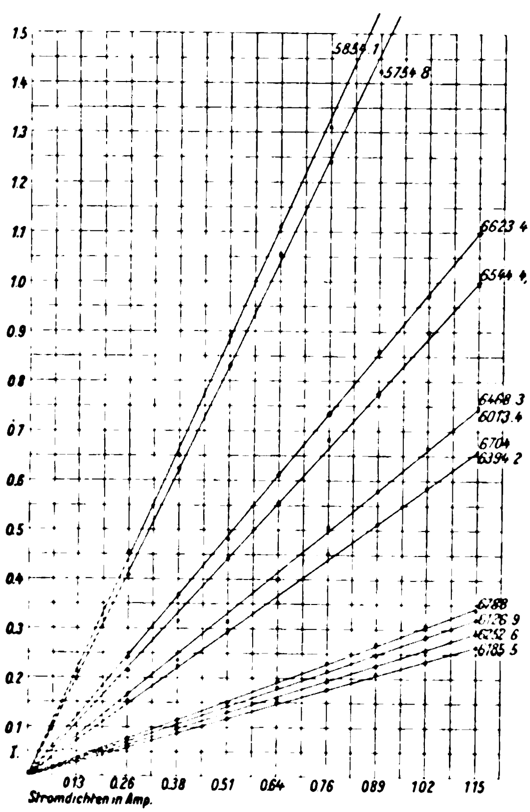
Figur 14.

Intensitäten der pos. N-Banden (bez. auf Hefnerkerze).

Tabelle 2.

$p = 1{,}56$ mm.

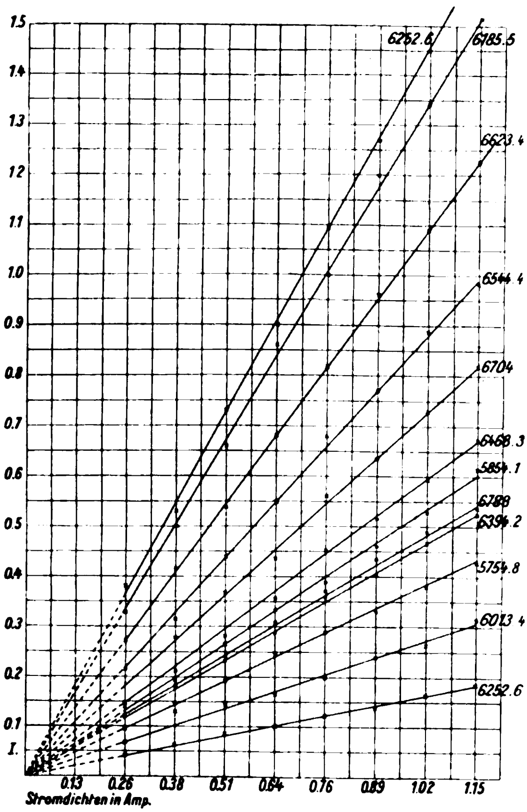
Wellenlänge	200	300	400	500	600	700	800	900	M. A.
	0,26	0,38	0,51	0,64	0,76	0,89	1,02	1,15	$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
6788	0,77	1,14	1,51	1,93	2,32	2,71	3,07	3,37	
6704	1,53	2,23	2,93	3,52	4,51	5,13	5,87	6,58	
6623,4	2,43	3,68	4,82	6,10	7,31	8,59	9,76	10,97	
6544,4	2,16	3,17	4,43	5,55	6,84	7,76	8,98	9,93	
6468,3	1,65	2,36	3,15	3,98	5,03	5,82	6,67	7,45	
6394,2	1,48	2,24	2,92	3,69	4,51	5,05	5,88	6,57	
6252,6	0,64	0,97	1,31	1,59	1,94	2,26	2,58	2,91	
6185,5	0,58	0,88	1,16	1,51	1,77	2,1	2,35	2,66	
6126,9	0,75	1,04	1,44	1,77	2,14	2,48	2,85	3,22	
6013,4	1,67	2,5	3,3	4,05	4,85	5,8	6,5	7,68	
5854,1	4,55	6,52	8,9	11,11	13,08	15,53	17,79	20,59	
5754,8	4,09	6,24	8,28	10,56	12,4	14,27	16,38	18,4	



Figur 15.

Tabelle 3.

Wellenlänge	200	300	400	500	600	700	800	900 M. A.
	0,26	0,38	0,51	0,64	0,76	0,89	1,02	1,15 Amp./cm²
6788	1,21	1,83	2,42	3,08	3,71	4,34	4,92	5,4
6704	1,86	2,77	3,65	4,37	5,61	6,38	7,3	8,18
6623,4	2,72	4,12	5,38	6,81	8,17	9,6	10,9	12,23
6544,4	2,14	3,14	4,39	5,50	6,79	7,7	8,91	9,85
6468,3	1,45	2,11	2,82	3,56	4,5	5,21	5,97	6,75
6394,2	1,18	1,79	2,34	2,88	3,6	4,04	4,69	5,25
6252,6	0,41	0,61	0,83	1,0	1,22	1,4	1,63	1,84
6185,5	0,33	0,5	0,66	0,86	1,0	1,2	1,34	1,51
6126,9	0,38	0,53	0,73	0,9	1,09	1,27	1,45	1,64
6013,4	0,68	1,29	1,38	1,66	1,98	2,37	2,66	3,15
5854,1	1,35	1,94	2,65	3,3	3,89	4,62	5,29	6,13
5754,8	0,96	1,46	1,93	2,46	2,89	3,33	3,82	4,3



Figur 16.

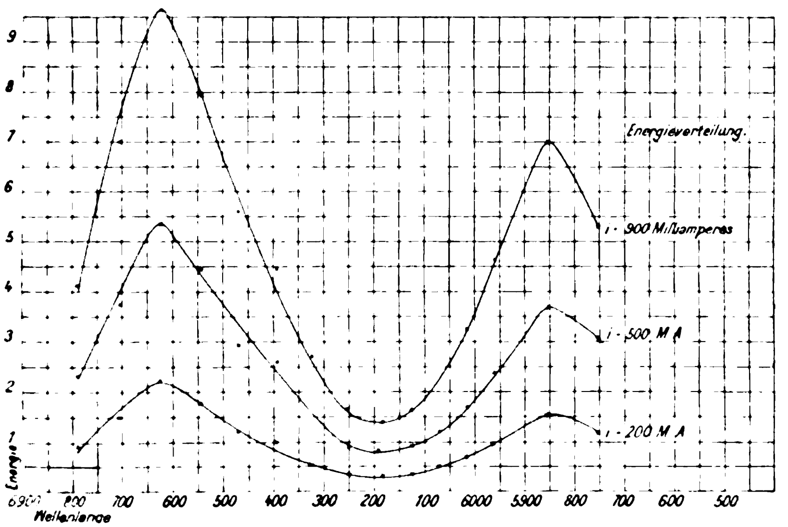
wegen Spaltbreite ändert natürlich an dem Verlaufe der Kurven nichts, es findet nur eine gegenseitige Verschiebung statt, wie aus den Tabellen 2 und 3 ersichtlich ist. Trägt man die Energiekurven

Intensitäten der pos. N-Banden.

Tabelle 4.

$p = 1{,}56$ mm.

Wellenlänge	200	500	900 M. A. Amp. cm^2
6788	0,35	0,88	1,54
6704	0,651	1,498	2,80
6623,4	0,998	2,5	4,498
6544,4	0,853	2,191	3,921
6468,3	0,625	1,504	2,85
6394	0,554	1,35	2,404
6322,4	0,325	0,801	1,5
6252,6	0,215	0,534	0,975
6185,5	0,185	0,483	0,85
6126,9	0,233	0,55	0,996
6069,4	0,35	0,775	1,471
6013,4	0,475	1,155	2,14
5958,9	0,725	2,2	3,15
5905,6	0,975	2,625	4,1
5854,1	1,15	2,87	5,21
5803,9	1,12	2,73	4,87
5754,8	0,949	2,449	4,271



Figur 17.

für die positiven Banden, die bei konstanter Temperatur $J_{\lambda T}$ als Funktion der Wellenlänge darstellen, auf, so sieht man, daß bei den beiden Maxima eine Verschiebung nach dem kurzwelligen Ende nicht stattfindet, wenn man die bei 200, 500 und 900 Milliampère erhaltenen Kurven untereinander vergleicht. Derselbe Schluß läßt

Tabelle 5.

Wellenlänge	200	300	400	500	600	700	800	900 M. A.
								$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
6788	1	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
6704	1	1,55	2,0	2,5	3,1	3,57	4,0	4,5
6623,4	1	1,5	2,0	2,5	2,99	3,5	4,0	4,5
6544,4	1	1,47	2,05	2,5	3,1	3,51	4,1	4,52
6468,3	1	1,49	2,0	2,5	3,1	3,6	4,2	4,52
6394,2	1	1,5	2,0	2,5	3,1	3,6	4,2	4,52
6252,6	1	1,45	2,0	2,43	3,0	3,45	3,87	4,45
6185,5	1	1,5	1,9	2,5	3,0	3,5	4,0	4,49
6126,9	1	1,46	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
6013,4	1	1,49	2,0	2,5	2,96	3,46	3,88	4,48
5854,1	1	1,43	2,0	2,5	2,9	3,42	3,97	4,51
5754,8	1	1,52	2,0	2,52	3,0	3,5	4,0	4,5

Tabelle 6.

Wellenlänge	200	300	400	500	600	700	800	900 M. A.
								$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
6788	0,35	0,35	0,345	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
6704	0,6	0,6	0,63	0,63	0,64	0,63	0,63	0,63
6623,4	1	1	1	1	1	1	1	1
6544,4	0,85	0,9	0,87	0,89	0,9	0,9	0,9	0,9
6468,3	0,6	0,6	0,6	0,61	0,63	0,62	0,62	0,6
6394,2	0,55	0,55	0,54	0,5	0,55	0,5	0,54	0,55
6252,6	0,22	0,22	0,22	0,21	0,22	0,23	0,22	0,22
6185,5	0,19	0,19	0,19	0,18	0,19	0,19	0,19	0,19
6126,9	0,22	0,22	0,22	0,22	0,23	0,21	0,23	0,22
6013,4	0,48	0,49	0,47	0,48	0,46	0,46	0,46	0,47
5854,1	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11
5754,8	0,95	0,95	0,96	0,96	0,96	0,97	0,95	0,95

sich aus der Tabelle 1 ziehen, wenn man durch die für 200 Milliampères erhaltenen Werte dividiert oder z. B. die Werte für $\lambda = 6623{,}4$ gleich 1 setzt. Wie aus den Tabellen 5 und 6 ersichtlich, erhält man gleiche Verhältnisse der Stromstärken resp. der Banden untereinander. Tabelle 7 läßt die Abhängigkeit der Intensität vom Drucke erkennen für $i = 200$ und $i = 600$ Milliampère Das Maximum der Intensität liegt bei 5 mm, eine Verschiebung findet auch hier nicht statt; die Intensitäten sind auf Nernstlampe bezogen. Gemessen wurde die Bande 6623,4.

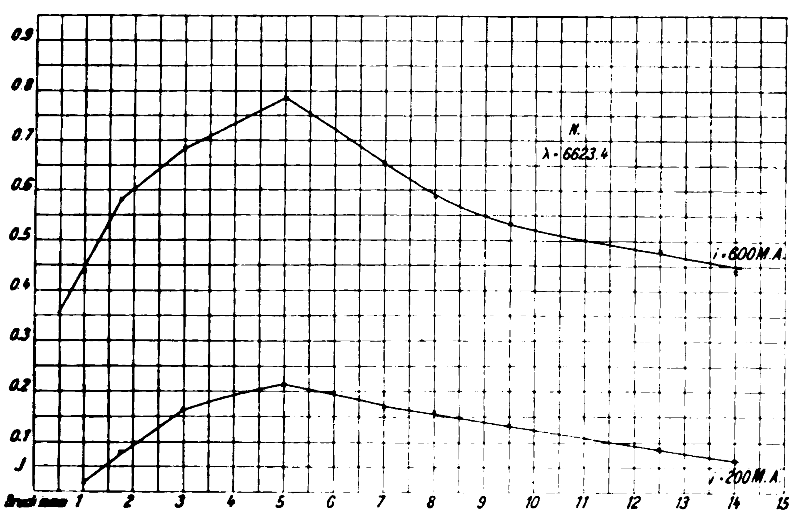
Die Absorptionsmessungen führten zu einem negativen Resultat. Die Gesamthelligkeit beider Röhren war stets innerhalb der Versuchsfehler gleich der Summe der einzelnen Intensitäten.

Die hier angeführten Messungen wurden mit der anfangs beschriebenen Glasröhre (Figur 2), die eine Kapillare von 10 mm Durchmesser hatte, ausgeführt. Die Stromdichte betrug hierbei im

N. Abhängigkeit vom Drucke.
(Intensitäten bez. auf Nernstlampe.)

Tabelle 7.

p (in mm Hg)	200	600 M. A.
	2,83	8,5 $\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
0,5		0,36
1,0	0,02	0,445
1,75	0,08	0,585
3,0	0,165	0,685
5,0	0,215	0,785
7,0	0,17	0,655
8,0	0,16	0,59
9,5	0,13	0,53
12,5	0,085	0,48
14,0	0,065	0,44



Figur 18.

Maximum bei 900 Milliampère 1,15 Amp./qcm, die schon diejenige von **Kalähne** und **Geiger** bei weitem übertrifft. Der erstere erreicht 0,002, letzterer 0,15 Amp./qcm im Maximum. Durch Kontrollmessungen mit der Quarzröhre (Kap. = 3 mm) ergab sich, daß die gefundenen Resultate bis zu Stromdichten von 15 Amp./qcm Gültigkeit haben, d. h. die Intensität der positiven roten und gelben Stickstoffbanden ist proportional der Stromdichte.

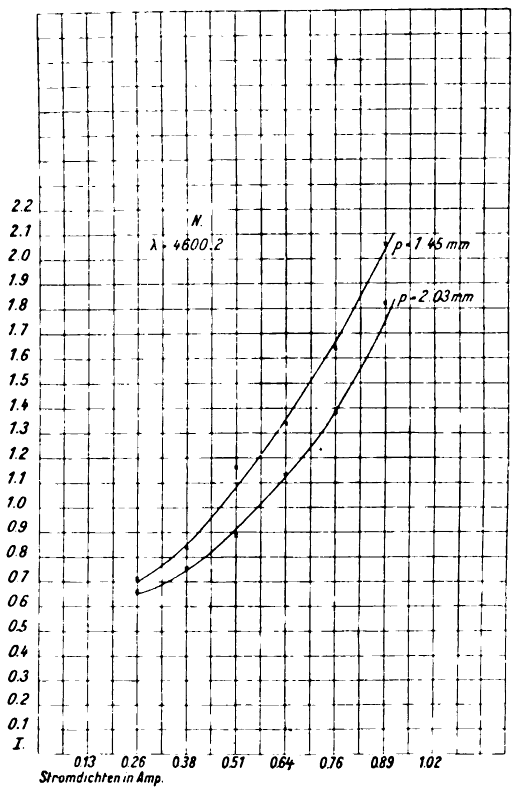
Von den Intensitätsmessungen an den positiven blauen Stickstoffbanden mögen hier die für = 4600,2 und 4967,6 erhaltenen

N. Intensität der blauen Bande 4600·2

(bez. auf Hefnerkerze).

Tabelle 8.

p	200	300	400	500	600	700 M. A.
	0,26	0,38	0,51	0,64	0,76	0,89 $\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
1,45	0,71	0,84	1,16	1,32	1,64	2,06
2,03	0,66	0,75	0,89	1,13	1,38	1,81



Figur 19.

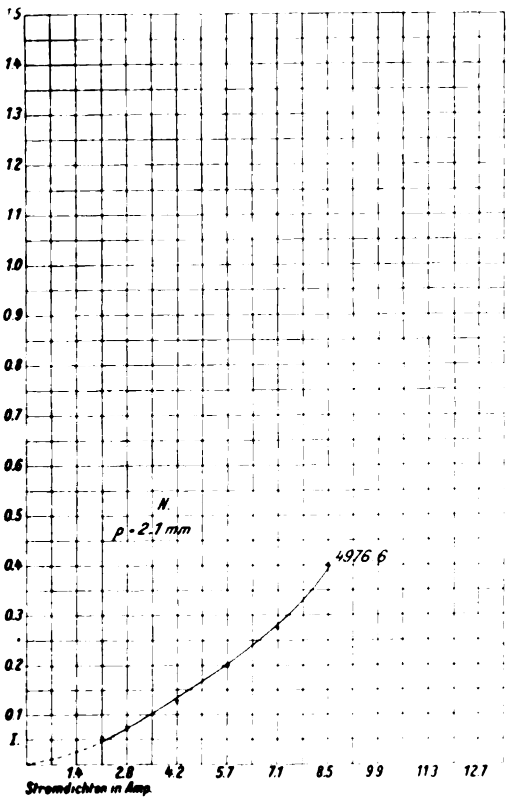
Werte mitgeteilt werden. Man sieht, daß die Intensität dieser Banden schneller als die Stromstärke wächst (siehe Tabelle 8 und zugehörige Kurve). Ähnliche Kurven ergeben die Messungen der andern positiven Banden. Auch die hier angeführten Resultate wurden bis zu Stromdichten von 15 Amp./qcm bestätigt gefunden (siehe Tabelle 8a).

N. Intensität der blauen Bande 4967·6.

Tabelle 8a.

p = 2,1 mm.

150	200	300	400	500	600	M. A.
2,1	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
0,05	0,071	0,12	0,2	0,27	0,4	

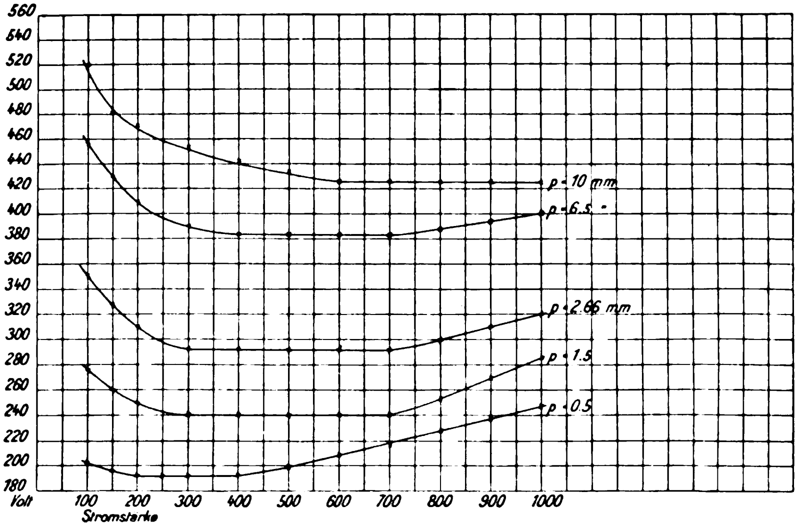


Figur 20.

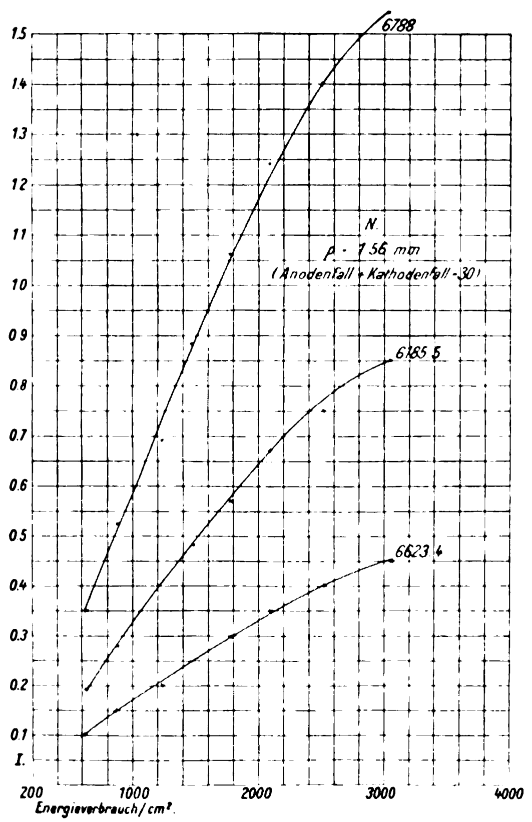
N. Klemmspannung.

Tabelle 9.

p	100	150	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	M. A.
	1,4	2,1	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7	14,0	$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$
10	520	482	470	453	443	434	427	426	426	426	426	
6,5	458	430	408	390	384	384	384	384	388	394	401	
2,66	350	328	310	292	292	292	292	294	300	310	320	
1,5	276	262	248	240	240	240	240	240	254	270	287	
0,5	202	196	192	192	192	198	207	216	227	238	248	



Figur 21.



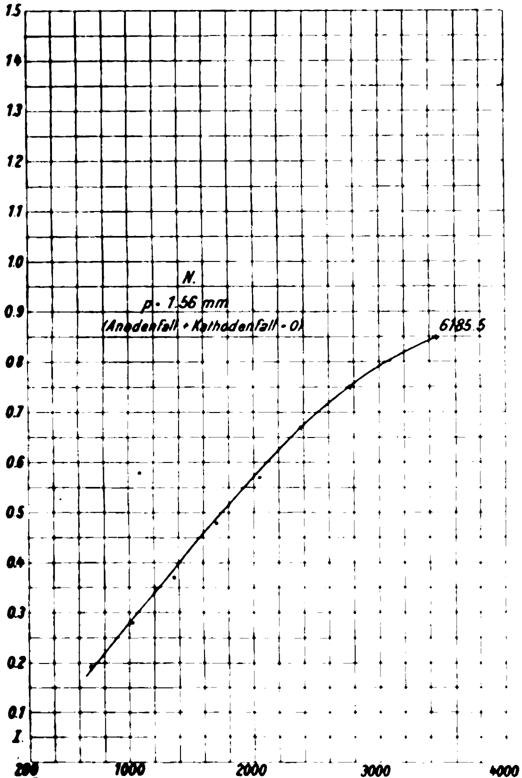
Figur 22.

N. Abhängigkeit der Intensität vom Energieverbrauch.

Tabelle 10.

$p = 1,56$ mm.

Wellenlänge										
	1,4	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7	Amp./cm²
	246	218	210	210	210	210	210	224	240	Klemmspannung
	348	617	889	1244	1585	1782	2079	2535	3055	Watt/cm²
6788		0,35	0,52	0,69	0,88	1,06	1,24	1,4	1,54	Intensität
6623,4		1,0	1,51	2,02	2,5	2,99	3,52	4,0	4,5	„
6185,5		0,19	0,28	0,37	0,48	0,57	0,67	0,75	0,85	„

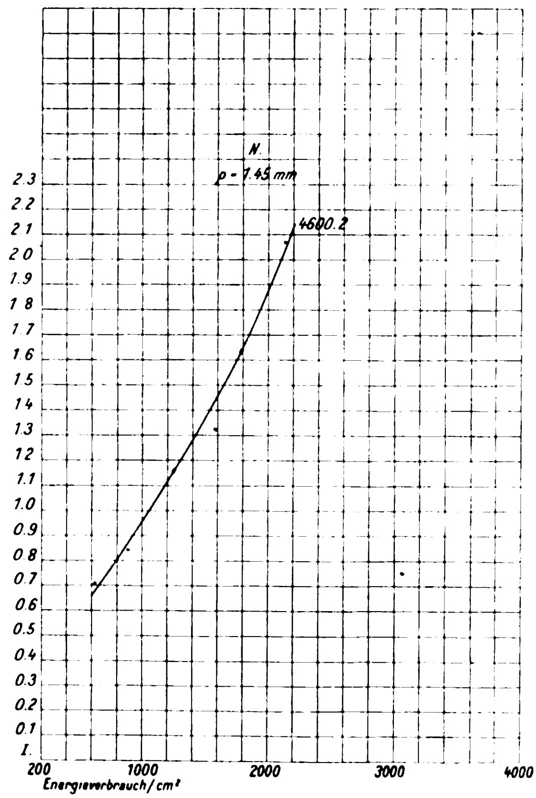


Figur 23.

Die im folgenden angeführten Potentialmessungen wurden sämtlich mit der Quarzröhre, also bei hohen Stromdichten, ausgeführt. Tabelle 9 zeigt die gefundenen Resultate. Trägt man als Abszisse die Stromdichten und als Veränderliche die gefundene Klemm-

spannung auf, so ergibt sich, daß diese mit steigender Stromdichte abnimmt, dann einen konstanten Wert erreicht und zuletzt wieder zunimmt. Je niedriger der Druck ist, desto eher wird der konstante Wert erreicht.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte geben nun nicht den Energieverbrauch in der positiven Säule wieder, es ist der Anodenfall und der Kathodenfall mit einbegriffen. Man kann jedoch, wie



Figur 24.

bereits im Anfange erwähnt wurde, die früheren Messungen insoweit extrapolieren, als man für den Anodenfall im Maximum 30 Volt setzen darf. Rechnet man nun für den Kathodenfall, der sicherlich sehr gering ist, 10 Volt, so hat man von den erhaltenen Werten insgesamt 40 Volt abzuziehen. Diese Werte, mit der zugehörigen Stromdichte multipliziert, ergibt angenähert den Energieverbrauch in der positiven Säule. Trägt man z. B. für $p = 1,56$ mm den

Energieverbrauch/qcm als Abszisse, die Intensitäten als Ordinate auf, so erhält man Kurven, die von den früheren wesentlich verschieden sind: Die Intensität der positiven Banden wächst langsamer als der Wattverbrauch in der positiven Säule. Dies Resultat, das natürlich keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit erheben kann, zeigt jedoch, wie wichtig Potentialmessungen bei hohen Stromdichten sind. Eine eingehende Diskussion der erhaltenen Resultate soll weiter unten erfolgen.

2. Wasserstoff.

Die Messungen an Wasserstoff und den übrigen Gasen wurden mit der Quarzröhre gemacht. Der Wasserstoff war von allen Gasen am leichtesten rein zu erhalten, wenn man nur häufig bis zu ganz niedrigen Drucken evakuierte und mit trockenem Wasserstoff ausspülte. Beim Stromdurchgange leuchtete das Gas mit prachtvoller rosa Farbe, die Kugeln der Röhre phosphoreszierten sehr schön blau. Schaltet man den Strom aus, so phosphoreszieren die Kugeln noch mehrere Minuten lang nach. Bei niedrigen Stromstärken sind die Entladungen geschichtet (bei 7 mm Druck z. B. 35 Schichten). Bei Vergrößerung der Stromstärke, etwa von 200 Milliampère an, verschwinden die Schichten. Die Entladung wird erst rötlich weiß, dann intensiv rot. Bei 100 Milliampère sieht man H_α und H_β sehr deutlich, H_γ schwach und H_δ ist nicht zu sehen. Steigert man die Stromstärke, so wird H_γ deutlich und H_δ erscheint. Ferner sieht man von 500 Milliampère an eine schwache Linie nach dem Violett zu erscheinen und im äußersten Violett drei neue Linien, eine helle

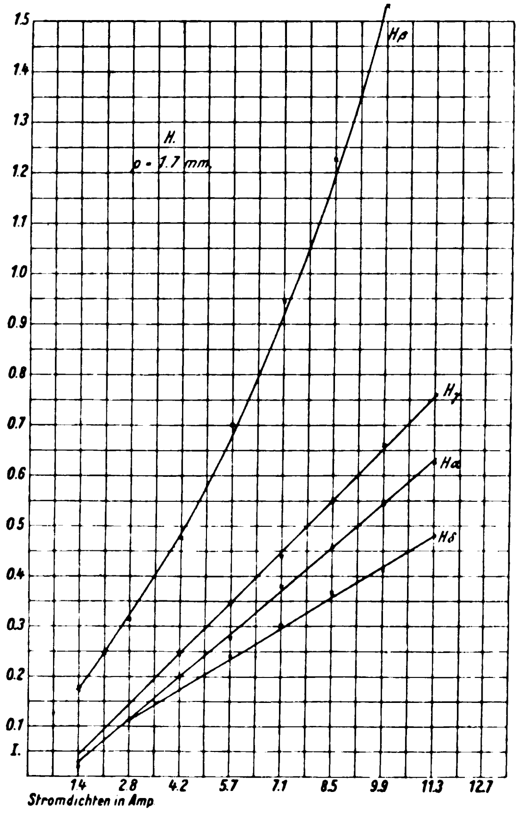
H. Abhängigkeit von der Stromstärke.

(Intensität bez. auf Nernstlampe.)

Tabelle 11.

$p = 1{,}7$ mm.

Milliampère	$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$	H_α	H_β	H_γ	H_δ
100	1,4	0,03	0,175	0,03	
200	2,83	0,313	0,315	0,13	0,11
300	4,24	0,2	0,48	0,25	0,19
400	5,66	0,28	0,7	0,345	0,24
500	7,09	0,38	0,945	0,44	0,3
600	8,5	0,46	1,225	0,55	0,365
700	9,9	0,55	1,54	0,66	0,415
800	11,3	0,63	—	0,76	0,48



Figur 25.

H. Abhängigkeit von der Stromstärke.

(Intensitäten bez. auf Nernstlampe.)

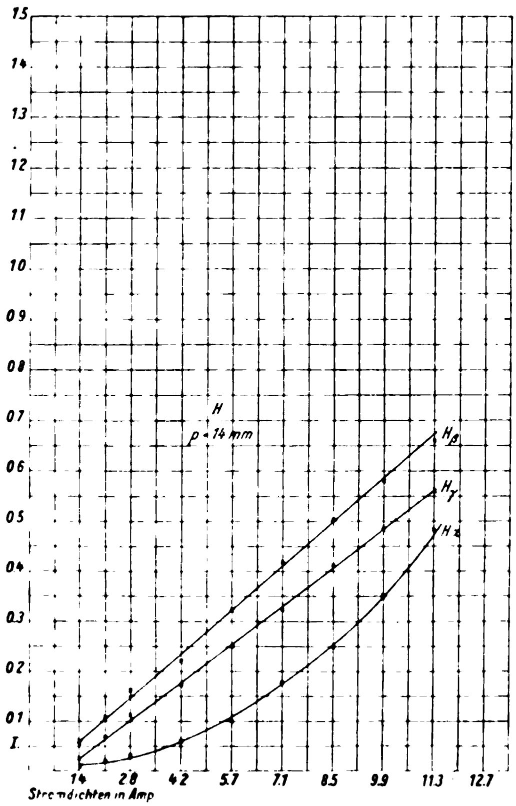
Tabelle 12.

$p = 14$ mm.

Milliampère	$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$	H_α	H_β	H_γ
100	1,4	0,01	0,06	0,025
150	2,12	0,02	0,105	0,065
200	2,83	0,03	0,16	0,11
300	4,24	0,06	0,22	0,175
400	5,66	0,1	0,32	0,25
500	7,09	0,175	0,415	0,325
600	8,5	0,25	0,5	0,41
700	9,9	0,35	0,58	0,485
800	11,3	0,48	0,66	0,56
900	12,73			

scharfe und zwei von geringer Intensität. Die Wellenlängen dieser Linien konnte ich leider mit der Dispersionskurve nicht bestimmen. Das eben Gesagte gilt für hohe Drucke, bei Drucken von ungefähr 2 mm abwärts war auch H_δ sichtbar.

Die Resultate der Messungen sind in den folgenden Tabellen und Kurven wiedergegeben. Man sieht zunächst für $p = 1{,}7$ mm,



Figur 26.

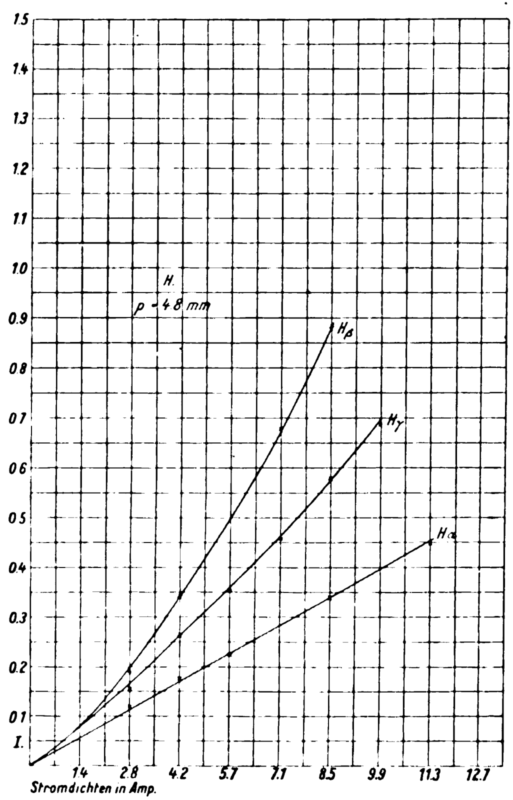
daß die Intensität von H_α, H_γ und H_δ linear mit der Stromdichte anwächst, während H_β schneller als diese zunimmt (Tabelle 11). Das Gleiche gilt für $p = 4{,}8$ mm. Für $p = 14$ mm (Tabelle 12) wächst die Intensität von H_α schneller als die Stromdichte, H_β und H_γ steigen geradlinig an. Man kann aus diesen beiden Resultaten den Schluß ziehen, daß mit steigendem Drucke das Maximum der Energie sich nach den längeren Wellenlängen zu verschiebt.

H. Abhängigkeit von der Stromstärke.

Tabelle 13.

$p = 4{,}8$ mm.

Milliampère	$\frac{\text{Amp.}}{\text{cm}^2}$	H_α	H_β	H_γ
200	2,8	0,115	0,19	0,16
300	4,2	0,175	0,34	0,26
400	5,7	0,224	0,49	0,36
500	7,1	—	0,674	0,46
600	8,5	0,34	0,88	0,57
700	9,9	—	—	0,685
800	11,3	0,45	—	—



Figur 27.

Die Abhängigkeit der Intensität vom Drucke ergibt einen ähnlichen Verlauf wie bei Stickstoff, jedoch liegt das Maximum für verschiedene Stromdichten nicht bei dem gleichen Drucke.

Tabelle 14.

J_e = Nernstlampe = 0,236 $\qquad p$ = 1,7 mm.

150		200		250		300		350		400		450		500		Milliampère
2,1		2,8		3,5		4,2		4,9		5,7		6,3		7,1		Amp./cm²
J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	
0,272	0,39	0,347	0,454	0,468	0,604	0,567	0,706	0,641	0,763	0,744	0,867	0,822	0,96	0,924	1,047	
11,4		12,5		9,6		9,3		11,0		10,9		9,4		10,9		d

Im Mittel d = 10,6; a = 44,9 %.

Tabelle 15.

J_e = Nernstlampe = 0,22 $\qquad p$ = 2,7 mm.

150		200		250		300		350		400		450		500		Milliampère
2,1		2,8		3,5		4,2		4,9		5,7		6,3		7,1		Amp./cm²
J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	
0,274	0,4	0,396	0,5	0,477	0,61	0,61	0,688	0,7	0,804	0,824	0,92	0,884	1,025	1,0	1,125	
9,4		11,6		8,7		14,2		11,6		12,4		7,9		9,5		d

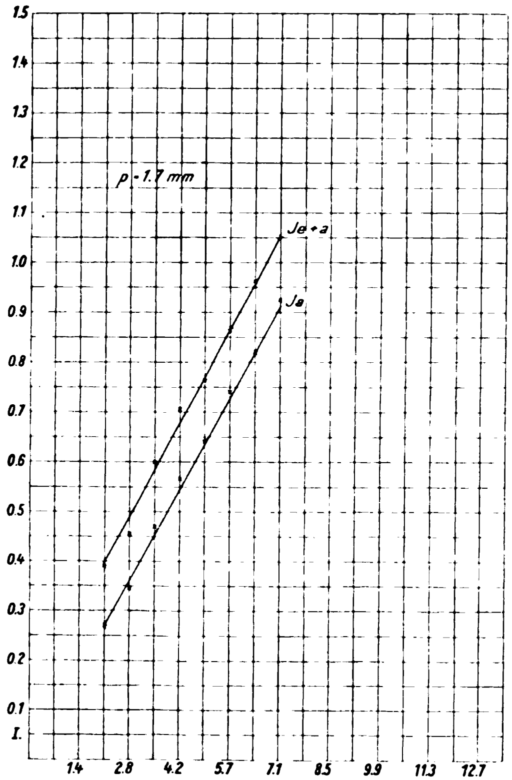
Im Mittel d = 10,66; a = 48,5 %

Tabelle 16.

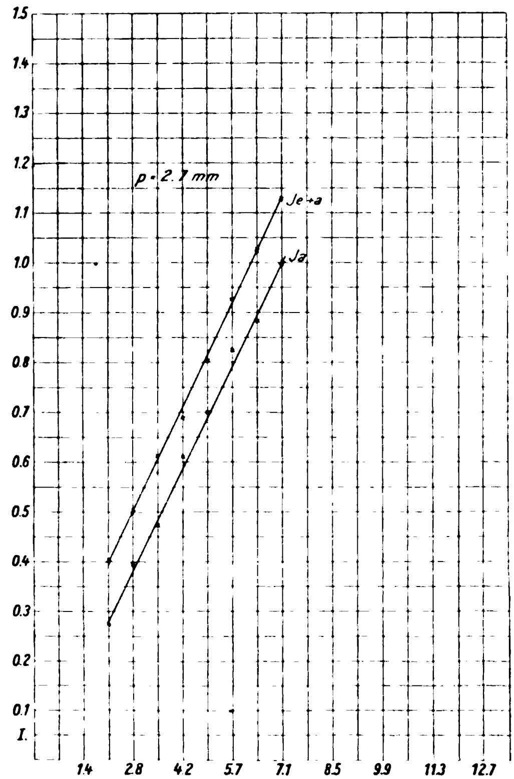
J_e = Nernstlampe = 0,22 $\qquad p$ = 5,2 mm.

150		200		250		300		350		400		450		500		Milliampère
2,1		2,8		3,5		4,2		4,9		5,7		6,3		7,1		Amp./cm²
J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	J_a	J_e+a	
0,241	0,341	0,364	0,45	0,5	0,576	0,624	0,711	0,78	0,856	0,927	1,019	1,058	1,15	1,2	1,28	
12,0		13,4		14,4		13,3		14,4		12,8		12,8		14,0		d

Im Mittel d = 13,4; a = 61 %.



Figur 28.

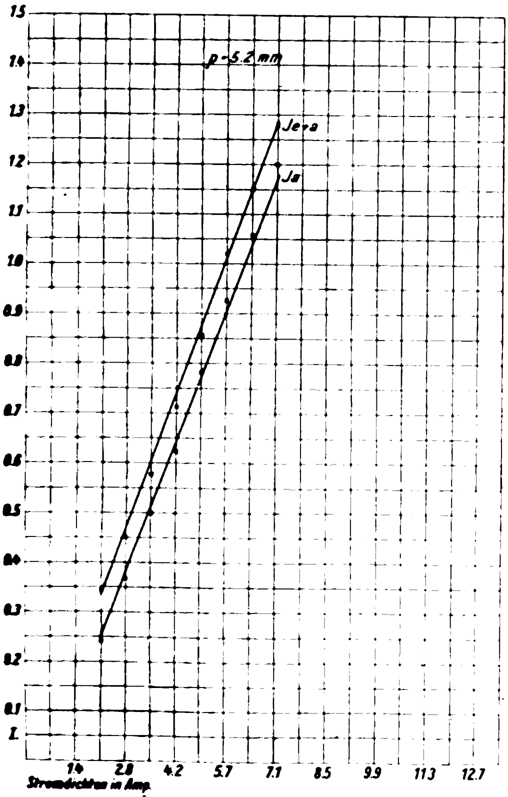


Figur 29.

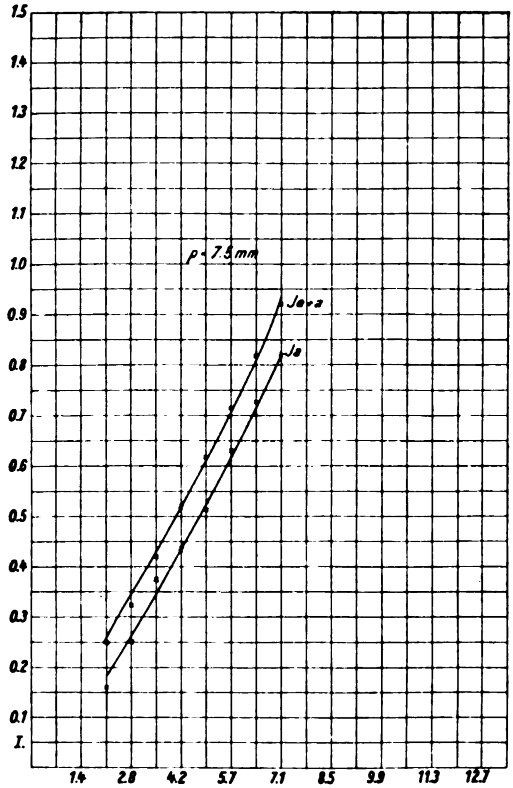
Die hier angeführten Kurven werden vielfach durch die Absorptionsmessungen bestätigt.

In den folgenden Tabellen und Kurven sind zunächst die Absorptionsmessungen mitgeteilt, die erhalten wurden, wenn statt einer zweiten Wasserstoffröhre eine Nernstlampe als Emissionslichtquelle benutzt wurde. Es ist natürlich prinzipiell richtiger, eine zweite Röhre als Lichtquelle zu verwenden, deren Kapillare den gleichen Durchmesser hat wie die Absorptionsröhre und die bei demselben Drucke und mit gleicher Stromstärke betrieben wird wie diese. Man ist dann sicher, daß man in beiden Röhren gleiche Verhältnisse untersucht.

Bei Linienspektren ist jedoch auch die erste Methode statthaft. Nur müssen diese Messungen durch Absorptionsmessungen mit zwei gleichen Röhren ergänzt werden, da man nur auf diese Weise ab-



Figur 30.



Figur 31.

solute Werte für die Absorption erhalten kann. In den folgenden Tabellen ist die Intensität der Emissionsröhre mit J_e, diejenige der Absorptionsröhre mit J_a und die Intensität beider Lichtquellen zusammen mit J_{e+a} bezeichnet. Da in diesem Falle J_e gleich der Intensität der Nernstlampe ist, braucht diese Größe nur einmal bestimmt zu werden; sie wurde jedoch vor jeder größeren Messung kontrolliert. Mit a ist in den Tabellen die Absorption in Prozent bezeichnet, mit d der Ausdruck $J_e + J_a - J_{e+a}$. In den Kurven ist als Abszisse die Stromdichte, als Ordinate die Intensität gewählt. Die Tabellen 14 bis 18 enthalten die Resultate für fünf verschiedene Drucke. Trägt man J_a und J_{e+a} ein, so ergibt sich, daß die Absorption unabhängig von der Stromstärke ist, da die beiden Kurven parallel laufen, der mit d bezeichnete Ausdruck somit für alle Stromstärken bei einem bestimmten Drucke gleich. Sie ist also nur

Tabelle 17.

Je = Nernstlampe = 0,274 p = 7,5 mm.

150		200		250		300		350		400		450		500		Milliampère
2,1		2,8		3,5		4,2		4,9		5,7		6,3		7,1		Amp./cm²
Ja	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	
0,161	0,255	0,25	c,325	0,38	0,431	0,435	0,515	0,515	0,617	0,63	0,71	0,726	0,82	0,825	0,92	
18,0		19,9		22,3		19,4		18,2		19,4		18,0		17,9		d

Im Mittel $d = 19,14$; $a = 70\%$.

Tabelle 18.

Je = Nernstlampe = 0,262 p = 10 mm.

150		200		250		300		350		400		450		500		Milliampère
2,1		2,8		3,5		4,2		4,9		5,7		6,3		7,1		Amp./cm²
Ja	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	*Ja*	*Je+a*	
0,285	0,342	0,344	0,387	0,415	0,47	0,483	0,533	0,532	0,594	0,6	0,639	0,68	0,72	0,77	0,8	
20,5		21,9		20,7		21,2		20,0		22,3		22,2		23,2		d

Im Mittel $d = 21,5$; $a = 82\%$.

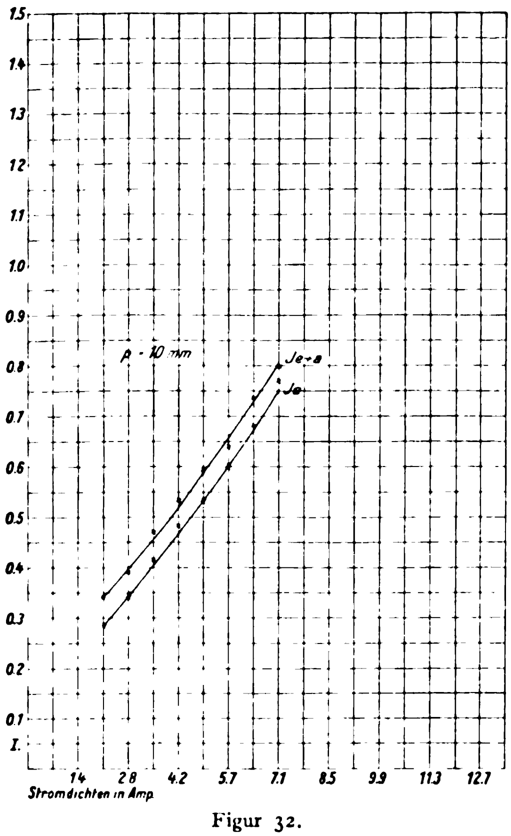
Tabelle 19.

H. p = 2,3 mm.

250			320			400			450			500			Milliampère
3,5			4,3			5,7			6,3			7,1			Amp./cm²
Je	*Ja*	*Je+a*	*Je*	*Ja*	*Je+a*	*Je*	*Ja*	*Je+a*	*Je*	*Ja*	*Je+a*	*Je*	*Ja*	*Je+a*	
0,176	0,41	0,43	0,195	0,55	0,6	0,205	0,72	0,74	0,21	0,83	0,86	0,22	0,92	0,97	

$a = 92,7\%$

abhängig vom Drucke und zwar wächst sie, wie aus der Kurve Figur 33 ersichtlich, proportional mit diesem. (Als Abszisse ist in der Kurve *p*, als Ordinate die Absorption in Prozenten aufgetragen.) Man sieht, daß die Absorption recht beträchtliche Werte annimmt, daß sie bei

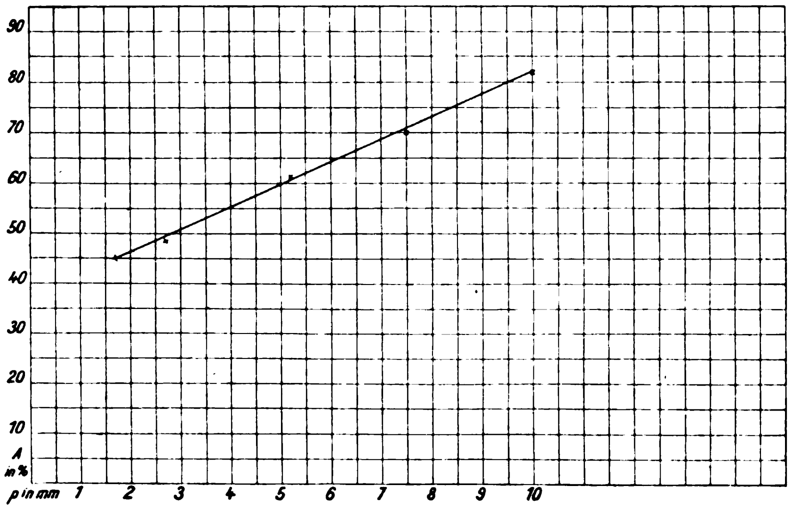


Figur 32.

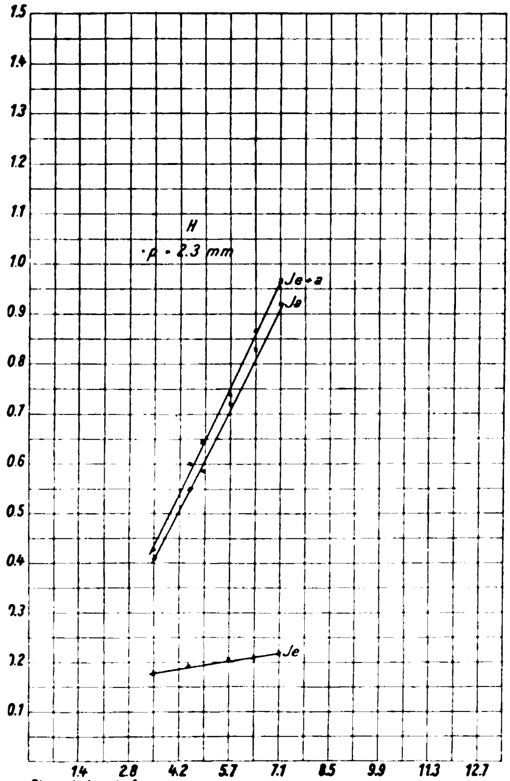
Abhängigkeit der Absorption vom Drucke.

Tabelle 20.

p in mm Hg	*a* in %
1,7	44,9
2,7	48,5
5,2	61,0
7,5	70,0
10,0	82,0



Figur 33.

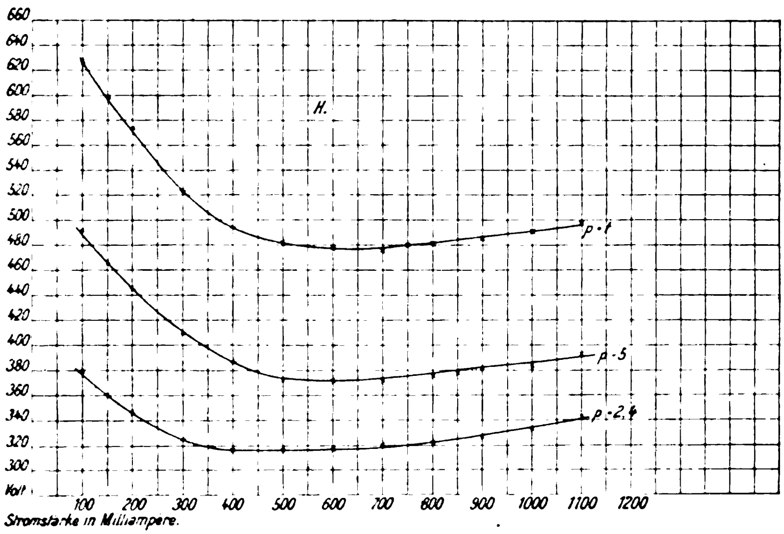


Figur 34.

H. Klemmspannung.

Tabelle 21.

p	100	150	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100 M. A.
	1,4	2,1	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7	14,0	15,4 Amp./cm²
7	626	597	572	524	494	481	477	477	482	485	495	498
5	492	467	443	410	387	374	374	374	377	381	384	393
2,4	379	360	347	324	316	316	316	320	322	327	333	342



Figur 35.

1,7 mm bereits über 40% beträgt und bis 87% steigt bei einem Drucke von 10 mm.

Die Resultate für die Absorptionsmessungen mit zwei Röhren bestätigen die vorstehenden Messungen insofern, als sich wieder Unabhängigkeit der Absorption von der Stromstärke zeigt; sie war nahezu vollkommen innerhalb der Fehlergrenzen (siehe Tabelle 19).

Die Kurven für die Klemmspannung zeigen einen ähnlichen Verlauf wie bei Stickstoff (siehe Tabelle 21).

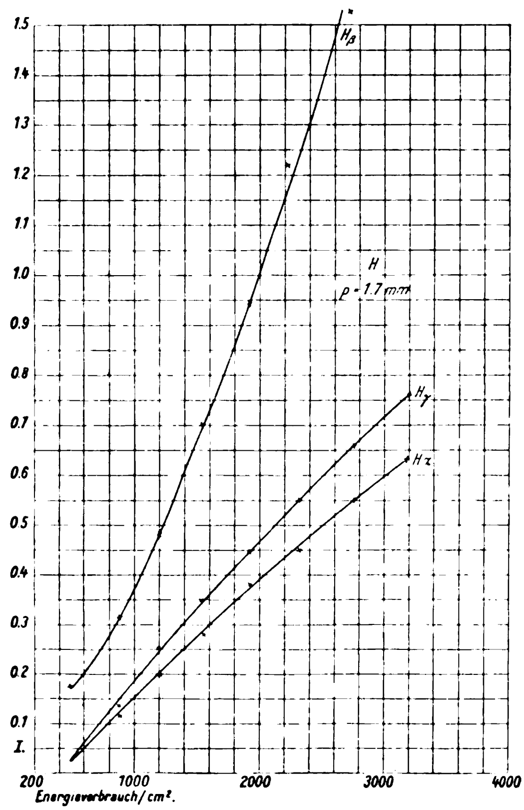
Nimmt man wieder als Grenzwert für Anoden + Kathodenfall 40 Volt an, zieht diesen Wert von der gemessenen Klemmspannung ab und berechnet den Wattverbrauch/qcm, so erhält man Kurven von der Form Fig. 36, wenn man als Abszisse den Energieverbrauch/qcm und als Ordinate die Intensitäten aufträgt.

H. Abhängigkeit der Intensität vom Energieverbrauch.

Tabelle 22.

p = 1,7 mm.

2,8	5,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	Amp./cm²
869	1202	1547	1938	2325	2773	3191	Energieverbrauch



Figur 36.

3. Kohlenoxyd.

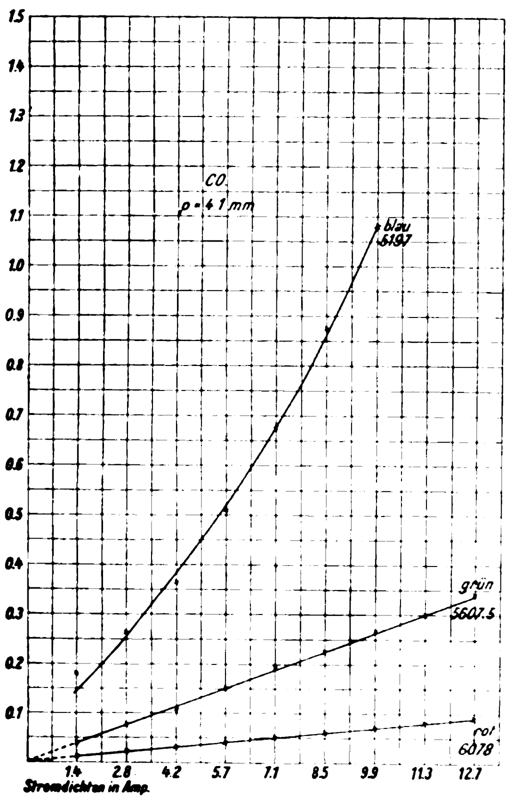
Es zeigte sich, daß das Kohlenoxyd bei hohen Stromstärken zersetzt wurde, ebenso bei längerem Stromdurchgange. Die Kathode überzog sich mit Kohle und die Entladungen setzten schlecht ein, da das Blech nicht glühte. Man mußte zuerst eine große Stromstärke nehmen und dann auf eine niedrige zurückgehen. Die Entladung war intensiv weiß. Der Sauerstoff der Luft wurde stark ozonisiert, ein Zeichen, daß die ultraviolette Strahlung sehr stark ist. In der Tat genügten zur Photographie der ultravioletten Banden

CO. Abhängigkeit von der Stromstärke.

(Intensitäten bez. auf Nernstlampe.)

Tabelle 23. $p = 4,1$ mm.

Spektral-bezirk	100	200	300	400	500	600	700	800	900 M. A.
	1,4	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7 Amp./cm²
rot 6078	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
grün 5607,5	0,04	0,075	0,11	0,15	0,19	0,225	0,265	0,3	0,34
blau 5197	0,18	0,26	0,365	0,51	0,675	0,875	1,08		



Figur 37.

mit dem anfangs erwähnten kleineren Rowlandschen Konkavgitter Bruchteile einer Sekunde.

Es wurde je eine rote, grüne und blaue Bande gemessen. Die Tabellen 23 und 24 zeigen den Verlauf der Intensität bei $p = 4,1$ und $p = 6$ mm Druck. Man erkennt auch hier, wie bei Stickstoff, ein gradliniges Ansteigen der roten Bande, während die blauen und violetten Banden schneller anwachsen als die Stromdichte.

(Fortsetzung folgt in Heft 5.)

Über die ultraviolette Absorption des Benzols.

Von
L. Grebe.

Mit 1 Tafel.

Für die Erkenntnis der Vorgänge, die bei der Absorption des Lichtes in ponderabeln Körpern auftreten, ist es besonders wichtig, die Absorption eines Körpers unter möglichst verschiedenen Bedingungen zu verfolgen. Besonders zweckmäßig wird für solche Untersuchungen ein Körper sein, dessen Molekel in allen Zuständen möglichst unverändert bleibt, bei dem also keine Dissoziationen auftreten oder der sich gar chemisch vollkommen verändert. Solche Änderungen muß man nun, wie mir scheint, annehmen, wenn eine Substanz ihr Absorptionsspektrum in verschiedenen Lösungsmitteln oder bei verschiedenen Temperaturen vollkommen verändert. Denn wenn man mit den verbreitetsten Theorien über Emission und Absorption annimmt, daß die Schwingungen der Moleküle oder der mit ihnen verbundenen Elektronen die Emission bez. Absorption bedingen, so wird man aus einer vollkommenen Veränderung der Eigenschwingungen auf eine Änderung des Moleküls überhaupt schließen können.

Ein Körper, dessen Absorptionsspektrum in den verschiedensten Zuständen eine bemerkenswerte Konstanz aufweist, ist nun, wie Pauer gezeigt hat (Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten; Wied. Ann. 61, S. 363ff.), dasjenige des Benzols. Es zeigt nämlich in Lösung, in Flüssigkeit und Dampf annähernd das gleiche außerordentlich charakteristische Bandenspektrum. Ebenso eignen sich eine Reihe von Benzolderivaten, die von Pauer (l. c.), Hartley und mir (L. Grebe, Über Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultraviolett; Zeitschr. f. wiss. Phot. 3, S. 376ff., 1905) untersucht worden sind, zu diesem Zwecke.

Auch aus einem andern Grunde sind die angegebenen Verbindungen zu den in Rede stehenden Versuchen besonders geeignet. Während nämlich die meisten Körper außerordentlich unscharfe Absorptionsbanden zeigen, in denen sich Veränderungen nur durch photometrische, bolometrische oder Messungen mit der Thermosäule nachweisen lassen, zeigen die Benzolderivate ganz scharf begrenzte Banden, die sich bei Verbreiterungen nur nach einer Seite verändern, während der Kopf immer an derselben Stelle bleibt. Veränderungen der Lage der Bandenköpfe müssen daher als Ver-

schiebungen der Bande angesehen werden. Diese Verschiebungen der Köpfe lassen sich aber unschwer auf Photogrammen feststellen, deren Herstellung und Messung viel einfacher ist, als die Benutzung der genannten Instrumente.

Die Versuchsanordnung.

Zur Erzeugung der Spektren wurde ein großer Steinheilscher Quarzspektrograph benutzt, dessen Dispersion in dem verwendeten Spektralbezirk zwischen 2200 und 2700 A.-E. etwa 10 A.-E. pro mm betrug. Als kontinuierliche Lichtquelle diente der schon früher von mir (l. c.) benutzte Funke zwischen Aluminiumelektroden unter Wasser, der wie H. Konen zuerst gezeigt hat (H. Konen, Ann. d. Phys., Bd. 9, S. 742ff.) im Ultraviolett ein einigermaßen kontinuierliches Spektrum zeigt, wenn auch umgekehrte Aluminiumlinien und Wasserdampfbanden störend auftreten. (Vgl. auch W. Mies, Zeitschrift f. wiss. Phot., Bd. 7, S. 357, wo die von mir gebaute Lichtquelle genauer beschrieben ist.) Als Absorptionsgefäß dienten entweder Röhren, die an den Enden mit Quarzplatten verschlossen waren, oder Fläschchen aus geschmolzenem Quarz, die von Heräus in Hanau bezogen wurden. Da die Lichtquelle nur sehr geringe Ausdehnung besitzt, mußte zum Entwerfen des Bildes auf dem Spalt des Spektrographen eine Zylinderlinse benutzt werden.

Zur Messung diente die Teilmaschine des Bonner Instituts oder ein in 0,1 mm geteilter Maßstab. Als Normalen wurden Linien aus dem Funkenspektrum des Eisens verwendet. Die Genauigkeit der Messung beträgt bei den Dampfbanden etwa 0,5 A.-E., während bei den Flüssigkeitsbanden eine solche von etwa 1 A.-E. erreicht ist. In einem Falle wurde zur Herstellung des Benzoldampfspektrums auch ein großes Rowlandsches Konkavgitter von 6,6 m Krümmungsradius benutzt, wobei jedoch wegen der geringen Intensität der Lichtquelle mit ziemlich weitem Spalt gearbeitet werden mußte. Der Hauptzweck dabei war, die Anordnung der Dampfbanden genauer zu studieren als das mit der geringen Dispersion des Spektrographen möglich war. Da es hier auf die absoluten Wellenlängen der Banden weniger ankam, wie auf die relativ gegeneinander, so wurde auf das Überphotographieren eines Normalenspektrums verzichtet, zumal ein solches bei nur etwas verkehrter Einstellung das Benzolspektrum verdeckt und die Aufnahme verdorben hätte. Als Normalen dienten dann die durch die Messung der am Spektrographen erhaltenen schärfsten Banden des Benzol-

spektrums selbst. Leider gelang es an diesem großen Gitter nicht, alle Banden des Spektrums zu erhalten. Vielmehr mußte auf die schwächeren derselben verzichtet werden.

Gesetzmäßigkeiten im Benzoldampfspektrum.

Die Ergebnisse der Messung der am großen Gitter hergestellten Photographie sind in der folgenden Tabelle niedergelegt. Dabei ist gleichzeitig eine Intensitätsschätzung der gemessenen Banden gegeben in der Weise, daß die stärksten Banden mit *ff* und dann abstufend mit *f, m, s, ss* bezeichnet sind. Die zweite Kolumne gibt meine frühere Messung (l. c.), die dritte eine neue Messung von **Hartley** (Hartley, The Absorption Spectra of the Vapours of Benzene and its Homologues at different Temperatures and Pressures and of Solutions of Benzene; Phil. Trans. of the Royal Soc. of Lond. Ser. A, Bd. 208, S. 475—528). Die vierte Kolumne gibt die Schwingungszahlen als reziproke Werte der Wellenlängen. Ein A hinter einer Zahl bedeutet, daß hier der Anfang einer Bandengruppe liegt.

Banden des Benzoldampfes bei 20° C in einer Schicht von 10 cm.

λ	J	frühere Mess.	Hartley (25° C)	n
			2745, 2740, 2736, 2694	
2688,9	*ss*	2689	2689	37189
2684,1	*ss*	2684		37257
2676,9	*s*	2678	2676	37357
2671,8	*s*	2671	2672—2669	37428
2665,9	*m*	2665	2666, 2664, 2661	37511 A
2558,2	*m*	2659	2658	37619
2655,2	*s*	2655	2654	37647
2650,5	*m*	2649	2650	37729
2646,2	*s*	2645	2645, 2639	37790
2634,4	*ss*	2637	2636	37959
2631,6	*ss*		2631, 2628	38000
2625,4	*m*	2625	2625, 2622	38089
2621,1	*m*	2620	2621—2619, 2617	38152
2614,7	*m*	2614	2615—2613	38245
2612,4	*s*		2612—2608	38279
2609,3	*f*	2609		38524
2603,9	*m*	2604	2606, 2605—2602	38404
2601,3	*s*		2599—2597	38422
2597,8	*ff*	2598	2596	38494
2592,9	*f*	2593	2591	38567
2587,0	*ff*	2587	2589	38655 A
2581,9	*ss*	2583	2581	38731
2576,7	*ss*	2578		38809
2572,4	*m*	2573	2571	38802
2565,5	*m*	2566	2562, 2560	38979
2558,0	*s*	2558	2556	39033
2555,5	*s*	2555	2554	39131

Fortsetzung.

λ	J	frühere Mess.	Hartley (25° C)	n
2552,1	*ss*	2553	2553—2552	39183
2547,3	*s*	2547	2550—2547	39257
2542,4	*s*	2543	2543	39333
2539,6	*ss*		2544—2542	39376
2536,2	*f*	2537	2538—2534	39429
2532,1	*m*	2534	2533—2529	39493
2526,0	*f*	2526	2528—2526	39588 A
2524,5	*m*		2525—2522	39612
2520,1	*s*	2520	2520	39681
2517,8	*ss*			39717
2515,5	*ss*		2516—2513	39753
2510,4	*s*	2511	2508	39834
2506,3	*ss*	2508	2506	36899
2504,4	*ss*		{2501	39946
2499,1	*s*	2500	{2499	40014
2496,3	*s*	2496	2498—2496	40059
2493,7	*s*	2494	2494—2491	40101
2488,3	*s*	2489	2491—2487	40188
2484,7	*s*	2485	2486	40246
2481,1	*m*		2484—2480	40305
2478,6	*m*	2479	2479, 2477	40345
2474,5	*m*	2474	2474—2469	40412
2468,3	*f*	2467	2469	40514 A
2466,5	*m*		2466, 2465	40533
2462,9	*ss*	2463		40602
2454,0	*s*	2454	2457—2454	40750
2440,6	*ss*		2444—2439, 2437	40973
2437,8	*s*	2438	2433, 2430	41021
2425,8	*s*	2426	2428, 2424	41223
2423,0	*s*	2423		41271
2418,6	*s*	2419	2420, 2418—2413	41346
2414,2	*f*			41421 A
2412,7	*s*	2412	2411, 2410	41447 } Von hier ab sehr unvollständig
2408,3	*ss*	2408	2403-2400, 2394, 2386, 2385	41523
2373,7	*ss*	2373	2380	42128
2370,9	*ss*	2370	2375, 2373, 2369	42178
2366,1	*ss*		2365, 2364—2362	42263
2361,9	*ss*	2360	2358	42339 A

(Die Messung geht noch etwas weiter, vgl. meine vollständigen Messungen S. 137.)

Ordnet man nun diese Banden in Serien, so findet sich die früher (l. c.) von mir aufgestellte Gesetzmäßigkeit im wesentlichen bestätigt. Es ergibt sich umstehende Tabelle:

In dieser Tabelle sind von den 64 gemessenen Banden nur 7 nicht untergebracht; und alle diese liegen am Schluß der Tabelle, wo eben die Messung so unvollständig wird, daß die letzten Serien nicht mehr aufzustellen sind.

Die Gesetzmäßigkeit der Serien ist evident. In allen ist die vertikale Differenz ungefähr 11 A.-E. Durch die Überlagerung dieser Serien wird das Aussehen des Spektrums sehr kompliziert.

2689	2684	2632	2625	2558	2552	2518	2438	2418
2677	2672	2621	2615	2547	2542	2506	2426	2408
A 2666	2658	2609	2604	2536	2532	2496	A 2414	
2656	2650	2598	2593	A 2526	2520	2485		
2646	—	A 2587	2582	2515	2510	2474		
2634	—	2577	2572	2504	2499	2463		
—	—	2566	—	2494	2488	2454		
2612	—	2555	—	2481	2478	2441		
2601			2540		2467			

Mit Hilfe des Quarzspektrographen wurde nun weiter das Spektrum des Benzoldampfes bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Zu dem Zwecke wurden verschiedene Absorptionsgefäße benutzt, die elektrisch geheizt werden konnten. Bei der Untersuchung gesättigter Dämpfe muß dabei darauf Rücksicht genommen werden, daß die Dichte des Dampfes bei steigender Temperatur sehr schnell zunimmt. Damit wächst aber auch die Absorption so sehr, daß bald überhaupt nichts mehr hindurchgelassen wird, wenn man nicht gleichzeitig die Schichtdicke verändert. Diese mußte also variiert werden und deshalb konstruierte ich verschiedene Absorptionsgefäße. Für die niedrigen Temperaturen bis zu etwa 40° C diente die schon erwähnte durch zwei senkrecht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatten verschlossene Röhre. Bis zu Temperaturen unterhalb der Siedetemperatur des Benzols, 80,3° C, kamen ebensolche, doch kürzere Röhren zur Anwendung. Oberhalb dieser Temperatur mußten jedoch zugeschmolzene Gefäße verwendet werden und deshalb ließ ich von Heräus in Hanau kleine Fläschchen aus geschmolzenem Quarz herstellen. Das eine derselben war parallelepipedisch und gestattete die Durchsicht in zwei verschiedenen Richtungen, wodurch zwei Schichtdicken von etwa 1,5 und 1 cm erzielt wurden. Das andere war ein in der Mitte platt gedrücktes Quarzröhrchen, das an der zusammgedrückten Stelle eine Schichtdicke von 0,3 mm hatte. Ein anderes ebenso gebautes Röhrchen gab eine Schichtdicke von etwa 1 mm. Bei

allen diesen Gefäßen aus geschmolzenem Quarz war die Durchsichtstelle nicht geschliffen. Infolgedessen dauerte die Aufnahme bei einem solchen Gefäß wegen der durch unregelmäßige Reflexion und Brechung hervorgerufenen Lichtverluste erheblich länger, als bei den durch Platten verschlossenen Röhren. Zur Erwärmung wurden alle Gefäße in einen mit Konstantandraht umwickelten Asbestkasten gebracht, der mit Quarzfenstern versehen war, um nicht durch Luftzug die Temperatur im Innern zu ungleichmäßig zu machen.

Bei diesen Absorptionsgefäßen war es möglich, sowohl mit gesättigten, als auch mit ungesättigten Dämpfen zu arbeiten. Beides wurde auch ausgeführt, indes gab weder das Aussehen der Photographien, noch auch die nachherige Messung der Platten einen wesentlichen Unterschied. In den Tabellen weiter unten ist jedesmal angegeben, ob es sich um gesättigten oder ungesättigten Dampf handelt. Es war ursprünglich beabsichtigt, mit Hilfe des erwähnten Fläschchens mit kleiner Schichtdicke gesättigte Dämpfe bis zur kritischen Temperatur zu beobachten, um den Übergang des Gasspektrums in das Flüssigkeitsspektrum zu finden. Indes zeigte sich, daß die Schicht für die bei so hohen Temperaturen auftretenden Dampfdichten bei weitem zu dick war. Immerhin scheint die bis über 200° C beobachtete Konstanz des Gasspektrums darauf hinzudeuten, daß der Übergang bei der kritischen Temperatur ein plötzlicher ist, zumal auch das Flüssigkeitsspektrum, das bis über 100° C untersucht wurde, bis dahin vollständig unverändert blieb. Jedenfalls hat die Frage des Übergangs eines Flüssigkeitsspektrums in ein Dampfspektrum großes Interesse bei der Lösung der viel umstrittenen Frage nach dem Wesen der kritischen Zustände. Ließe sich also ein Körper mit charakteristischem Gas- und Flüssigkeitsspektrum finden, der bis zur kritischen Temperatur untersucht werden kann, so ließe sich damit die Frage, ob katastrophenhafter Übergang bei der kritischen Temperatur, ob allmähliches Ineinanderübergehen der Zustände ineinander, entscheiden.

In der folgenden Tabelle sind nun die Resultate der Temperaturuntersuchungen zusammengestellt. Es sind nicht alle Platten gleich gut gelungen, worauf zum Teil mit zurückzuführen ist, daß auf der einen Platte viel mehr Banden vorhanden sind wie auf der andern. Indes werden bei den höheren Temperaturen tatsächlich die Banden etwas verschwommener, da sich über sie eine allgemeine Absorption legt, die bei etwas zu großer Schichtdicke die Banden ganz verdecken kann.

Absorptionsspektrum des Benzoldampfes bei verschiedenen Temperaturen.

17°	50°	70°	100°	180°	185°
gesättigter Dampf					ungesättigt. Dampf
				2699, 2694	2705, 2700, 2695
2689	2689	2689	2688	2688	2689
—	2683	2683	2683	2684	2684
2677	2677	2677	2677	2678	2678
2673	2672	2672	2672	2673	2673
2666	2666	2666	2666	2667	2667
—	—	2663	2664	—	—
2657	2658	2657	2658	2658	2658
—	—	2655	—	—	—
2647	2647	—	—	—	—
2643	2643	2642	—	—	—
2639	—	2639	—	—	—
2635	2635	2635	2634	—	—
—	—	2633	—	—	—
2631	—	—	—	—	—
2629	—	2630	—	—	—
2626	—	2627	—	—	—
2624	—	2624	2625	—	—
2622	2623	2622	2623	—	—
2616	2616	2616	2617	—	—
2614	—	2613	2614	—	—
2611	2611	2611	2611	—	—
—	—	2608	2618	—	—
2606	2606	2605	2605	—	—
2602	2603	—	—	—	—
2600	2600	2599	2599	2601	—
2594	2595	2594	2594	—	—
2591	—	—	—	—	—
2589	2589	2589	2589	—	2588
2585	—	—	—	2586	—
2583	2582	—	—	—	—
2579	—	2579	2579	—	—
2574	2575	2573	—	—	—
2571	—	2570	—	—	—
2568	2568	2568	2568	—	—
2565	—	2564	—	—	—
2560	2561	2559	2560	—	—
2557	2558	2557	—	—	—
2554	2555	2554	2555	—	—
2552	—	2551	—	—	—
2549	2549	2549	2549	—	—
2544	2545	2544	2544	—	—
2539	2539	2538	2538	—	—
2534	2534	2534	2534	—	—
2530	2531	—	—	—	—
—	2528	2528	2527	—	—
2526	2526	2526	2526	—	—
2524	—	2524	—	—	—
2522	2522	2522	2521	—	—
2520	—	—	—	—	—
2513	2514	—	—	—	—
—	2512	2512	2512	—	—

Fortsetzung.

17°	50°	70°	100°	180°	185°
gesättigter Dampf					ungesättigt. Dampf
2509	2509	2509	2508	—	—
2506	2506	—	—	—	—
2501	2501	2501	—	—	—
2499	2499	2498	—	—	—
2496	2496	2495	2495	—	—
—	2493	—	2493	—	—
2491	2491	2490	—	—	—
—	2488	—	—	—	—
2486	2486	2486	2486	—	—
—	2483	—	—	—	—
—	2481	2481	—	—	—
—	2480	—	—	—	—
2476	2477	2476	2477	—	—
—	2474	—	—	—	—
—	2471	2471	—	—	—
2469	2469	2470	2469	—	—
2467	2467	2467	—	—	—
2465	2465	—	2465	—	—
2456	2456	2457	2456	—	—
—	—	2456	—	—	—
2452	2453	—	—	—	—
2449	—	2448	—	—	—
2443	2443	—	—	—	—
2441	—	—	—	—	—
2440	2440	2440	2440	—	—
2438	2438	2438	2438	—	—
2435	2435	—	—	—	—
2432	2432	2432	2431	—	—
2429	2429	2429	2429	—	—
2426	2426	2426	2426	—	—
2424	2424	—	—	—	—
2421	2422	2422	2422	—	—
2418	2417	2417	2416	—	—
2415	2415	2415	2415	—	—
2413	—	—	—	—	—
2411	—	2411	2411	—	—
2407	2407	—	—	—	—
—	2402	2402	2402	—	—
2398	—	—	—	—	—
2395	—	—	—	—	—
2387	2388	2387	—	—	—
2385	2385	2385	2385	—	—
2383	—	—	—	—	—
2381	—	—	—	—	—
2378	—	—	—	—	—
2376	2376	2376	2375	—	—
2374	—	—	—	—	—
2372	2373	—	—	—	—
—	2369	2369	—	—	—
2363	2364	2364	2363	—	—
—	2362	2362	2362	—	—
2353	—	—	—	—	—
2350	—	—	—	—	—
2344	—	—	—	—	—

Man sieht aus den Tabellen, daß wenn überhaupt ein Einfluß der Temperatur auf die Lage der Benzoldampfbanden vorhanden ist, dieser Einfluß sehr gering sein muß. Bei den Temperaturen 180° C und 185° C scheint eine Verschiebung der Bandenköpfe um ungefähr 1 A.-E. nach Rot vorzuliegen. Ob diese aber auf Rechnung der Temperatur, oder des erhöhten Druckes zu setzen ist, dessen Wirkung ja bekanntlich bei den Linienspektren eine solche Verschiebung nach Rot zu sein pflegt, muß dahingestellt bleiben. Für eine Temperaturverschiebung spricht der Umstand, daß die Verschiebung sowohl beim gesättigten, wie auch beim ungesättigten Dampf, dessen Sättigungstemperatur ungefähr 60° C betrug, auftritt, obwohl dabei die Drucke erheblich verschieden sind.

Flüssiges Benzol.

Das Spektrum des flüssigen Benzols unterscheidet sich von dem des Dampfes dadurch, daß die einzelnen kleinen Banden zu Bandengruppen zusammenfließen. Jedoch überzeugt man sich durch den Augenschein sofort, daß diese Bandengruppen nichts anderes sein können, als die des Dampfes, nur daß sie gegen diese nach Rot verschoben sind. Die beigegebenen Photographien zeigen diese Übereinstimmung sofort. Es sind im wesentlichen 6 Banden beim flüssigen Benzol vorhanden, deren jeder aber noch eine weniger deutliche Bande vorgelagert ist. Es wurde nun der Einfluß der Temperatur auch für das flüssige Benzol festgestellt. Da die Absorption der Flüssigkeit eine ganz außerordentlich starke ist, konnten nur ganz dünne Schichten benutzt werden. Diese wurden folgendermaßen hergestellt: Auf eine senkrecht zur Achse geschnittene Quarzplatte wurde ein dünner Ring von einer Lösung von Wasserglas gebracht und in die Mitte dieses Ringes ein Tropfen Benzol aufgetragen. Dann wurde eine zweite ebensolche Platte fest angedrückt, so daß der Benzoltropfen sich zu einer sehr dünnen kapillaren Schicht verbreiterte. Im Durchschnitt wird die Schichtdicke etwa 0,01 mm betragen haben. Der Rand der beiden Platten wurde noch sorgfältig mit Wasserglaslösung bestrichen, so daß eine Verdunstung des Benzoltropfens im Innern nur sehr langsam vor sich gehen konnte. Die so erhaltene Benzolschicht, die sich übrigens häufig, wenn die Platten nicht fest genug aufeinander gepreßt waren, noch als zu dick herausstellte, wurde nun wieder in einen elektrisch heizbaren Kasten gebracht, der wie der oben beschriebene mit

Quarzfenstern versehen war. Es wurden Aufnahmen bei 20, 43, 70 und 100° C gemacht.

Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle angeführt:

Absorption des flüssigen Benzols.

Dampf	20° C	43° C	70° C
2362	2382	nicht meßbar	nicht meßbar
2414	2431	2430	" "
	2434	2433	2432
2468	2485	2486	2484
	2488	2488	2487
2526	2542	2543	2542
	2545	2546	2545
2587	2605	2604	2605
	2609	2607	2609
2666	2683	nicht meßbar	2682

In der ersten Kolumne sind die den Flüssigkeitsbanden entsprechenden Dampfbanden angegeben, die in der Haupttabelle mit A bezeichnet sind. Man sieht, daß sie gegen die Flüssigkeitsbanden durchschnittlich eine Verschiebung von 17 A.-E. zeigen. Nur die erste Bande ist um 20 A.-E. verschoben. Aber diese Bande ist so schlecht meßbar, daß sie nicht in Betracht gezogen werden kann. Die Verschiebung der Flüssigkeitsbanden gegenüber den Dampfbanden erfolgt nach Rot.

Was die Werte der Flüssigkeitsbanden bei verschiedener Temperatur angeht, so sind sie nur wenig voneinander verschieden. Indes sind die Werte bei 70° C alle kleiner oder gleich denen bei 20° C, so daß wenn eine Verschiebung vorhanden ist, diese mit steigender Temperatur nach kürzeren Wellen erfolgt. Bemerkenswert ist noch, daß hier bei der Flüssigkeit, wo die Dichte sich bei zunehmender Temperatur nicht wesentlich ändert, das Aussehen der Photographien ein annähernd gleiches ist. Ich möchte deshalb die bei den Dämpfen bei höherer Temperatur immer auftretende allgemeine Absorption, die schließlich die Banden verdeckt, auf Rechnung der Dichte oder vielleicht auch der Schichtdicke setzen.

Absorption der Benzollösungen.

Zum Schluß wurde noch der Einfluß der Konzentration auf die Lage des Absorptionsstreifens untersucht. Es wurden zu dem Zwecke alkoholische Lösungen von Benzol hergestellt und je nach ihrer Konzentration in verschieden dicken Schichten untersucht.

Dasselbe wurde dann auch für Lösungen in Äther ausgeführt. Die erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Benzol pur. kap. Schicht	Benzol-Alkohol 0,1% 1 cm Schicht	Benzol-Alkohol 50% kap. Schicht	Benzol-Äther 50% kap. Schicht
2682	2678	2680	2680
2605	2598	2602	2602
2542	2534	2538	2539
2485	2478	2481	2482
2430	2424	2429	2429
2381	2372	2377	

Man sieht, daß sich mit steigender Konzentration die Absorptionsstreifen stark nach längeren Wellen verschieben. Dabei macht es nichts aus, ob wir eine alkoholische oder ätherische Lösung benutzen. Das ist allerdings nicht weiter verwunderlich, wenn man bedenkt, daß Alkohol und Äther ungefähr die gleiche Brechung zeigen.

Wenn nämlich auch die Kundtsche Regel, aus der der obige Schluß sich ergeben würde, nicht richtig ist, so folgt doch aus einer von Voigt aufgestellten Theorie[1]) eine ähnliche Beziehung, die aber im Gegensatz zu Kundt auch eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach der entgegengesetzten Seite zuläßt, wie die Kundtsche Regel es fordert.

Untersuchungen, die Herr Mies auf meine Veranlassung teilweise mit den von mir gebauten Apparaten für die Xylole angestellt hat, haben dieselben Resultate ergeben. Augenblicklich werden die Versuche für andere Benzolderivate, die sich wegen der Schärfe ihrer Absorptionsstreifen besonders gut dazu eignen, weiter fortgesetzt.

Einige der erhaltenen Photographien sind auf der beigegebenen Tafel reproduziert.

Bonn, Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 24. September 1910.)

[1]) W. Voigt, Beiträge zur Elektronentheorie des Lichtes. Ann. d. Phys. 6. 459ff.; vergl. insbesondere auch Houstoun: Absorption des Lichtes in isotropen Körpern. Ann. d. Pkys. 535ff.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Probstheida.

Metzger & Wittig, Leipzig.

IX. Band. Ausgegeben im Dezember 1910. Heft 5.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1910

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1910. Heft 5.

Über Emission und Absorption leuchtender Gase bei hohen Stromdichten unter Verwendung von Gleichstrom.

Von Wilhelm Jungjohann.

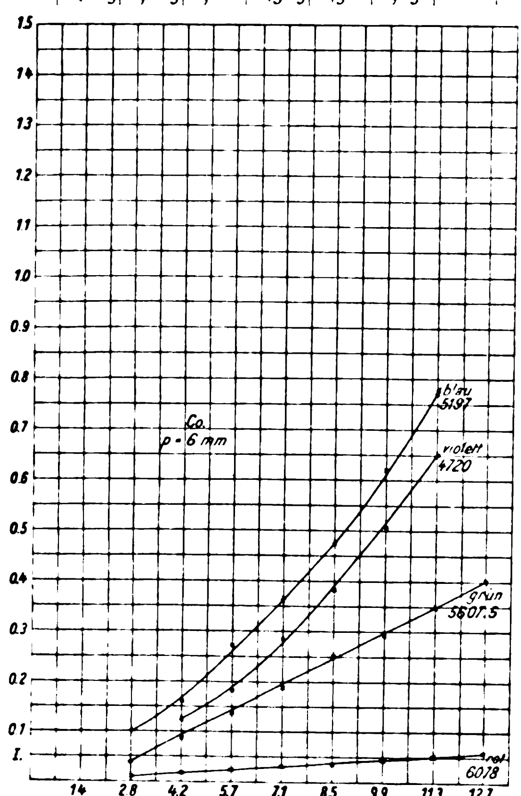
Mit 34 Figuren im Text und 1 Tafel.

(Fortsetzung aus Heft 4.)

CO. Intensitäten einiger Banden (bez. auf Nernstlampe).

Tabelle 24. $p = 6$ mm.

Spektral-	200	300	400	500	600	700	800	900	1000 M. A.
bezirk	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7	14,0 Amp./cm²
rot 6078	0,01	0,02	0,024	0,03	0,035	0,043	0,05	0,055	—
grün 5607,5	0,04	0,09	0,14	0,185	0,25	0,295	0,35	0,395	—
blau 5197	0,1	0.165	0,27	0,365	0,475	0,62	0,775	—	—
violett 4720	—	0,125	0,185	0,28	0.385	0,51	0,65	—	—

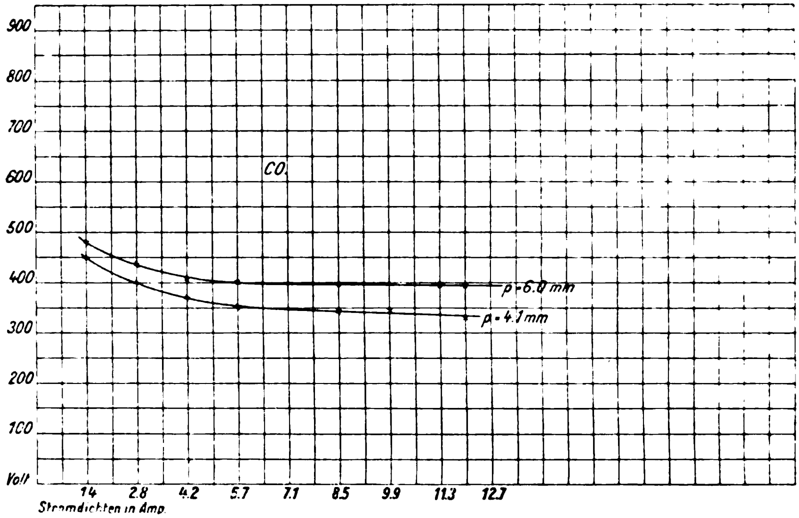


Figur 38.

CO. Klemmspannung.

Tabelle 25.

p	100	200	300	400	500	600	700	800	900 M. A.
	1,4	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7 Amp./cm²
4,1	450	400	370	352	348	345	345	335	330
6,0	485	435	410	400	400	395	395	395	375



Figur 39.

Tabelle 25 gibt den Verlauf der Klemmspannung mit der Stromdichte wieder, die Tabelle 26 zeigt die Abhängigkeit der Intensität vom Wattverbrauch.

4. Sauerstoff.

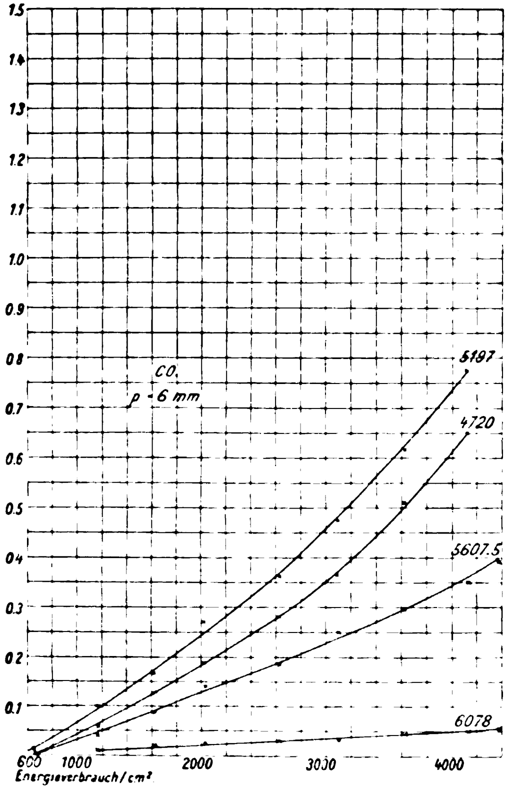
Der Sauerstoff ist bei der vorliegenden Versuchsanordnung sehr schwer rein zu erhalten, besonders CO tritt als Verunreinigung auf. Läßt man längere Zeit starke Ströme durch die Röhre gehen, so verschwindet der Sauerstoff fast vollständig. Das Blech glüht mit gelber Farbe und zerstäubt sehr stark. Die Entladungen sehen graublau aus. Auch bei Sauerstoff findet starke Ozonisierung der Luft statt. Es wurden einige Messungen gemacht an je einem Triplet der ersten und zweiten Tripletserie und an einer Linie des elementaren Linienspektrums. Aus Tabelle 27 geht hervor, daß 6158 langsamer als die Stromstärke anwächst, dagegen 5437 und die Linie

CO. Abhängigkeit der Intensität vom Energieverbrauch.

Tabelle 26.

p = 6 mm.

Wellen-länge								
	2,8	4,2	5,7	7,1	8,5	9,9	11,3	12,7 Amp./cm²
	1160	1620	2020	2620	3100	3620	4122	4380 Energieverbrauch
6078	0,01	0,02	0,024	0,03	0,035	0,043	0,05	0,55
5607,5	0,04	0,09	0,14	0,185	0,25	0,295	0,35	0,395
5197	0,1	0,165	0,27	0,365	0,475	0,62	0,775	



Figur 40.

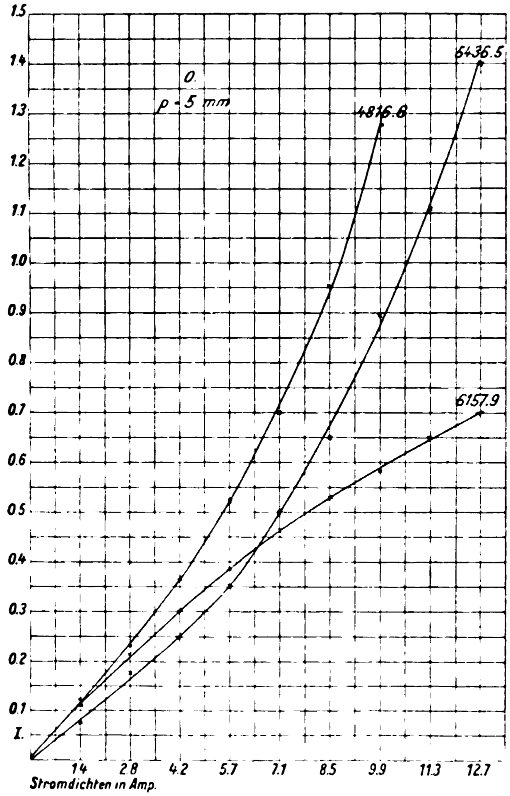
O. Abhängigkeit von der Stromstärke.

Tabelle 27.

p = 5 mm.

Wellen-länge									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900 M. A.
	1,4	2,8	4.2	5.7	7,1	8,5	9,9	11.3	12,7 Amp./cm²
6157,9	0,011	0,021	0,03	0,039	0,046	0,053	0,059	0,065	0,07
5436,5	0,075	0,175	0,25	0,35	0,5	0,65	0,804	1,11	1,4
4516,6	0,12	0,23	0,365	0,52	0,7	0,95	1,28		

des elementaren Linienspektrums rascher ansteigen. Da die gemessenen Banden resp. Linien nicht zu einem System gehören, so ist ein Vergleich nicht möglich.



Figur 41.

Kapitel 6.

Diskussion der Resultate.

Ich gehe nunmehr dazu über, die ausgeführten Messungen von den im ersten Abschnitt (siehe Anmerkung 1) diskutierten Gesichtspunkten aus zu besprechen.

Zunächst läßt sich sagen, daß in allen untersuchten Fällen ein Gemisch von Spektren vorgelegen hat, dessen Teile vielfach und wohl nicht ohne Berechtigung verschiedenen Emissionszentren oder verschiedenen Emissionszuständen der Moleküle des betr. Körpers zugeschrieben werden. Von den Verunreinigungen durch fremde Beimengungen wie Hg, H, Co, H, O usw. sehe ich hier ab. Wie

oben ausgeführt worden ist, habe ich möglichste Sorgfalt verwendet, um sie zu vermeiden, so daß jedenfalls größere Mengen davon nicht gegenwärtig gewesen sind. Nach den bisherigen Untersuchungen über den Einfluß von kleinen Mengen fremder Gase, ist der fragliche Einfluß nicht als groß anzunehmen. Da jedoch Messungen über denselben bei den hohen von mir benutzten Stromdichten bisher nicht ausgeführt worden sind, so muß die Frage als offen bezeichnet werden, welcher Einfluß etwa der bei verschiedenen Stromstärken verschiedenen Verteilung der Stromenergie auf die Verunreinigungen und das untersuchte Gas beizumessen ist. Untersuchungen in dieser Richtung sind von anderer Seite im hiesigen Institute begonnen worden. Es sei daher ausdrücklich hervorgehoben, daß weiterhin angenommen wird, daß die geringen Verunreinigungen, die stets den von mir untersuchten Gasen anhafteten, ohne Einfluß waren. Wie noch auszuführen sein wird, fällt zudem jeder Einfluß einer Verunreinigung bei der Mehrzahl meiner Messungen heraus.

Dagegen lassen sich alle von mir untersuchten Spektra in verschiedene Teile einteilen, von denen das oben Gesagte gilt.

In Wasserstoff tritt neben dem Serienspektrum in Gleichstromröhren stets das zweite Wasserstoffspektrum, oft fälschlich Bandenspektrum des Wasserstoffs genannt, mit großer Intensität auf. Ich konnte dies zweite Spektrum ohne Schwierigkeit mit einem Rowlandschen Gitter von 4 m Radius photographieren und habe den Eindruck gewonnen, daß sein Auftreten durch Gleichstrom besonders begünstigt wird. In neuester Zeit haben Nutting und Tugman einige Messungen über den Intensitätsverlauf in diesem Spektrum ausgeführt, nachdem meine Messungen bereits abgeschlossen waren, doch ist die Frage nach dem Zusammenhang der Linien des zweiten Wasserstoffspektrums und seine Beziehung zum Serienspektrum durch diese Messungen eben angeschnitten, nicht beantwortet. Mit einer eingehenden Untersuchung über diesen Punkt ist gegenwärtig Herr Schwedes im hiesigen Institut beschaftigt. Ich habe sie daher beiseite gelassen und werde im folgenden annehmen, daß das erste und das zweite Wasserstoffspektrum zwei wesentlich verschiedene Spektra sind, sei es, daß man sie verschiedenen Zuständen des Wasserstoffs oder verschiedenartigen Leuchtprozessen zuschreibt. Ich bin mir dabei wohl bewußt, daß es bisher nicht gelungen ist, das zweite Wasserstoffspektrum ohne die Linien des Serienspektrums zu erhalten. Endlich möchte ich

bemerken, daß ich wiederholt das Wasserstoffspektrum mit Gleichstromröhren photographiert habe, ohne jedoch Spuren der ζ-Puppis-Serie zu erhalten. Auch diese Versuche werden gegenwärtig noch von anderer Seite nachgeprüft.

In Röhren mit Stickstoff habe ich vergeblich versucht, das Linienspektrum zu erhalten. Auch bei den größten Stromdichten, die ich erreicht habe, konnte ich bei okularer Beobachtung keine Linien des Funkenspektrums entdecken.

Ich bin nicht dazu gekommen, diese Beobachtung photographisch nachzuprüfen, da meine Röhren derartige höchste Stromdichten nicht lange genug aushielten. Auch gelang es mir nicht, das Bandenspektrum in ein Linienspektrum dadurch überzuführen, daß ich Selbstinduktion mit Kapazität in den Stromkreis einschaltete und durch passende Wahl der Konstanten Schwingungen erregte. Den Grund des Mißlingens dieser Versuche möchte ich dahingestellt sein lassen. Die Wahrscheinlichkeit spricht dafür, daß es mir mit der Gleichstromquelle nicht gelang, die zur Umwandlung des Bandenspektrums in das Linienspektrum erforderliche, bei Kondensatorschwingungen mit Induktorbetrieb auftretende Maximalstromstärke oder einen hinreichend großen Potentialgradienten zu erreichen, wenn ich mich auf den Standpunkt stelle, daß eine der beiden genannten Größen oder beide im Verein den Übergang bedingen.

Eine weitere Verfolgung dieser Frage lag außerhalb des Planes meiner Arbeit. In den von mir benutzten Röhren erschien stets das sogenannte Bandenspektrum des Stickstoffs, und zwar die in Figur 9 wiedergegebene Gruppe der im Rot, Gelb und Grün gelegenen Banden, ferner ein Gemisch der sogenannten positiven und der negativen Banden, die beide im Grün, Blau und Ultraviolett gelegen sind. Für die Charakterisierung, die Wellenlängen und den Bau der verschiedenen Bandengruppen sei auf den Artikel Stickstoff in Band V des Kayserschen Handbuches verwiesen, den ich als Korrekturbogen benutzen konnte. Meine Messungen bestätigen den aus dem Bau und den Beziehungen der Wellenlängen zu ziehenden Schluß, daß die obengenannten Teile des Stickstoff-Bandenspektrums als wesentlich verschieden anzusehen sind. Wenn es auch nicht in absolut sicherer Weise gelungen ist, die Emission der verschiedenen Gruppen räumlich getrennt nachzuweisen, so steht doch fest, daß jede Gruppe in der Entladungsbahn eine bestimmte bevorzugte Stelle einnimmt, z. B. die im Rot und Gelb gelegenen

Banden in der positiven Säule. Ferner zeigt eine Analyse des Baues der einzelnen Banden, soweit Untersuchungen hierüber vorliegen, daß in jeder einzelnen Gruppe die Banden in analoger, wenn auch nicht geometrisch ähnlicher Weise aufgebaut sind. Die Figuren 11 und 12 auf der Tafel geben für die Bandengruppe im Rot und für die positiven Banden im Blau ein Bild der Zusammensetzung. Die ultravioletten und weit im Blau gelegenen Banden sind einer okularen photometrischen Messung nicht zugänglich. Ich beschränke mich daher weiterhin auf die im Bereich der Sichtbarkeit gelegenen Banden. Dann ist es jedenfalls eine durch die vorliegenden Tatsachen und Untersuchungen gerechtfertigte Annahme, daß die Gruppe der nach dem Typus der Figur 11 gebauten Banden denselben Emissionszentren zukommt, ebenso die Gruppe der der Figur 12 entsprechenden Banden, wie man es umgekehrt auch als unwahrscheinlich bezeichnen kann, daß alle diese Banden demselben Emissionszentrum oder demselben Emissionsprozeß zuzuschreiben sind. Bisher haben wir immer angenommen, daß die einzelnen Banden durch ihre Kanten charakterisiert sind. Diese Charakterisierung ist jedoch eine unvollständige. Es ist nicht ausgemacht, ob nicht vielleicht die Kanten sekundäre Erscheinungen sind und das primäre die von den Kanten oder auch von anderen Stellen ausgehenden serienähnlichen Folgen von einzelnen Spektrallinien, durch deren Superposition, Anschwellen und Abschwellen, sowie Verlaufsrichtung das Aussehen eines Bandenspektrums mit seinen Kanten, Maximis und Minimis, bedingt wird. Auch diese Ansicht kann manche Gründe für sich ins Feld führen. Vor allem ist die Beobachtung zu nennen, daß in einigen Fällen einzelne Serien einer Bande ein individuelles Verhalten zeigen, z. B. ihren Intensitätsverlauf bei wechselndem Drucke in einer von ihren Schwesterserien, die zur gleichen Bande gehören, verschiedenen Weise ändern. Träfe dies allgemein zu, so müßte man wohl annehmen, daß innerhalb jeder Bande wieder verschiedene Emissionsprozesse oder Emissionszentren für jede Serie anzunehmen sind. Auch die Beobachtungen über die magnetische Rotationspolarisation in der Nähe der Absorptionslinien der Bandenspektra mancher Körper, wie Jod und Natrium, sprechen in dem gleichen Sinne. Eine Untersuchung uber den Intensitätsverlauf an Bandenspektren hätte demnach eine Detailuntersuchung über das Verhalten sämtlicher in dem betr. Spektrum enthaltenen serienähnlichen Linienfolgen zur Voraussetzung. Nun liegt aber eine Einzelmessung aller Linien eines

Linienspektrums auf okularem, photometrischem Wege wohl außerhalb des Bereiches der Möglichkeit. Auch liegen bisher nur wenige hinreichend detaillierte Untersuchungen über das Verhalten der Linien von Serienspektren vor, die es möglich erscheinen ließen, auch nur in einzelnen Fällen eine derartige Klassifizierung durchzuführen. Es ist daher unumgänglich, wenn man überhaupt einen Schritt auf diesem Gebiete wagen will, eine Arbeitshypothese einzuführen. Als solche wollen wir die Annahme machen:

Daß jede Bande eines Bandenspektrums, gerechnet von der zu ihr gehörigen Kante und bestehend aus einer Anzahl Linienserien in der Mehrzahl der Fälle ein einziges System bildet, welche das gleiche Emissionszentrum besitzt, bzw. durch den gleichen Emissionsprozeß hervorgebracht wird.

Dieselbe Hypothese machen wir für jede Bandengruppe, die nach ihrem sonstigen Verhalten als zusammengehörig angesehen werden muß.

Es sei noch hervorgehoben, daß meine Messungen an sich von einer derartigen Hypothese unabhängig sind. Vielmehr wird der Versuch, sie mit Hilfe unserer Arbeitshypothese zu deuten, zur Prüfung der letzteren dienen.

Auch möchte ich bemerken, daß diese Hypothese, so gewagt und zweifelhaft sie mir scheint, von den meisten Autoren übergangen, anscheinend wie etwas Selbstverständliches angesehen wird und daß sie bei allen Messungen auf dem Gebiete der Bandenspektra, die bisher vorliegen, stillschweigend zugrunde gelegt worden ist.

Nur wenn dies geschieht, hat eine photometrische Messung bei unvollständiger Auflösung Sinn. Denn nur dann ist die gemessene Intensität der Intensität der einzelnen Bandenlinien proportional und liefert bei verschiedenen Banden Werte, die miteinander verglichen werden können, weil sie sich auf dasselbe leuchtende System beziehen. Noch zwei Bemerkungen sind hinzufügen. Nach den vorausgeschickten Hypothesen würde es z. B. denkbar sein, daß mit Zunahme der die Emission bedingenden Veränderlichen, etwa der Temperatur, sich die Intensitätsverteilung innerhalb eines Bandenspektrums derartig verschieben würde, daß sowohl in jeder serienartigen, die Banden bildenden Linienfolge, wie auch in der Ordnung der einzelnen Banden eine Verschiebung des Intensitätsmaximums nach kürzeren Wellen, bzw. ein schnelleres Anwachsen der kürzeren Wellen stattfände, daß also sowohl in den Bandenkanten, wie inner-

halb jeder Einzelbande eine Änderung der Intensitätsverteilung stattfände. Ein zweiter Fall wäre der, daß nur die eine oder andere Änderung einträte.

Eine photometrische oder bolometrische Ausmessung bei unvollkommener Auflösung und geringer Dispersion würde dann nur über die Gesamtänderungen der einzelnen Banden Aufschluß geben und dazu großen Fehlern unterworfen sein, wenn die Intensitätsänderungen in jeder Bande sehr schnell verliefen. Nun sind aber sowohl Bandenspektra bekannt, in denen die Teilserien nach dem roten Ende des Spektrums verlaufen, wie umgekehrt. Im ersten Falle würde man bei abnehmender Erregung einen langsameren Intensitätsabfall in jeder Bande finden, als bei zunehmender, was jedenfalls bisher noch nicht bemerkt worden ist. Ferner benutzt man relativ kurze Stücke der die Banden bildenden Serien. Änderungen in der Verteilung der Intensität in diesen werden gegenüber den sonstigen großen Messungsfehlern vernachlässigt werden können. Es bleibt daher bei allen photometrischen Messungen und auch bei den meinigen eine etwaige Änderung des Intensitätsabfalles in jeder einzelnen Bande unberücksichtigt.

An zweiter Stelle ist schließlich noch zu betonen, daß auch eine ganz andere Auffassung des Baues von Bandenspektren möglich ist, wie wir sie hier zugrunde gelegt haben. Man ordnet nämlich alsdann die einzelnen Linien nicht zu Serien, die zusammen Banden mit Kanten bilden, sondern man betrachtet eine größere Anzahl von Linien, von denen jede einer verschiedenen Bande angehört, beispielsweise alle Kantenlinien als Glieder eines Systems. Das Absorptionsspektrum des Natriumdampfes bildet ein Beispiel, in dem ein derartiger Aufbau sehr wahrscheinlich ist. In diesem Falle versagt aber offenbar eine photometrische Ausmessung bei unvollständiger Auflösung gänzlich, sei es, daß man jede der geschilderten Gruppen von Linien als relativ zueinander unveränderlich, gemeinsam als veränderliches Glied des Bandenspektrums ansieht, sei es, daß man eine derartige Liniengruppe einem besonderen Emissionszentrum zuschreibt. Aus diesem Grunde und zugleich weil es zurzeit an Material zur Beurteilung der Brauchbarkeit der geschilderten Zerlegung der Bandenspektra fehlt, ist der oben zugrunde gelegten Hypothese der Vorzug gegeben worden.

Von der Natur der Unterschiede zwischen den Trägern der verschiedenen Teile der untersuchten Bandenspektra soll weiter unten noch die Rede sein.

Besondere Aufmerksamkeit verdient dabei auch die Frage, ob vielleicht bestimmte chemische Verbindungen in einzelnen Fällen bestimmte Teile der Spektra hervorrufen.

Diese Frage ist besonders aufzuwerfen bei dem dritten von mir untersuchten Spektrum, dem Bandenspektrum des Kohlenoxyds. Eine Beschreibung desselben liegt außerhalb meiner Aufgabe. Ich verweise dafür ebenso wie für die mannigfachen Streitfragen hinsichtlich der Herkunft, Einteilung und Zuordnung der verschiedenen Teile des sogenannten Kohlenoxydspektrums auf den betr. Artikel aus Bd. 5 des Kayserschen Handbuches, den ich gleichfalls als Korrekturbogen benutzen konnte. Figur 13 gibt ein Übersichtsbild des Spektrums. Da sich das Kohlenoxyd beim Stromdurchgang zersetzt, außerdem lebhafte Reaktionen mit Resten von Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff eintreten, so ist das untersuchte Spektrum stets mehr oder weniger durch Linien des Kohlenstoffs, Banden des Cyans, Teile des sogenannten Kohlenstoffspektrums Wasserstofflinien und Wasserdampfbanden verunreinigt. Immerhin kann man in dem gleichen Sinne wie bei N eine Reihe von Banden als zusammengehörig betrachten und unter den gleichen Voraussetzungen wie dort Messungen anstellen. Es sei daher auf die Ausführungen bei Stickstoff verwiesen. Da es hier nur auf Änderungen der relativen Intensität der zusammengehörigen Banden ankommt, so fällt ersichtlich der Einfluß heraus, den die verschiedenen Verunreinigungen durch wechselnden Anteil an der zur Emission verwendeten Energie ausüben.

Über das Spektrum des Sauerstoffs kann ich mich noch kürzer fassen, da es von Paschen ausführlich beschrieben ist. Ich habe hier nur gelegentlich einige Messungen angestellt. Nach Analogie der Messungen beim Quecksilberdampf wäre zu fordern, daß in den einzelnen Gliedern der Tripletserien Messungen angestellt würden.

Fehlerquellen.

Die Fehler bei Messungen, wie den meinigen, sind naturgemäß sehr groß. Zunächst besitzt das von mir benutzte Photometer die bekannten Fehler. Ich sehe davon ab, sie hier erneut zu diskutieren. Die Umrechnung der gemessenen Intensitäten auf Energien erfolgte mit Hilfe eines photometrischen Vergleiches einer Glühlampe mit der Hefnerkerze, wobei wiederum eine Häufung der Fehler eintritt. Das okulare Meßverfahren bedingt weitere prinzipielle

Mangel. Die Kleinheit der benutzten Dispersion gestattet nicht, die Feinstruktur der jeweilig untersuchten Linie zu beobachten, Rücksicht zu nehmen auf etwaige Selbstumkehrung, Verbreiterung und auf die Intensitätsverteilung innerhalb der Linie selbst. Es kann daher meinen Messungen, wie überhaupt allen Messungen, die sich der photometrischen Methode bedienen, keine erhebliche Bedeutung nach der quantitativen Seite beigemessen werden. Wie groß die Unsicherheit der in den Tabellen gegebenen Zahlen ist, läßt sich schwer in Prozenten abschätzen. Dennoch liegt in der Übereinstimmung der vielfach unter den verschiedensten Bedingungen ausgeführten Messungen die Gewähr, daß der Gang der Intensität bzw. der Energien in den von mir untersuchten Spektren durch meine Kurven und Tabellen wiedergegeben wird. Statt die Fehlerquellen generell zu besprechen, will ich dies bei jedem einzelnen der untersuchten Spektren tun, soweit sie auf die Schlüsse von Bedeutung sind. Ich beginne mit Stickstoff.

I. Stickstoff.

Bei Stickstoff lassen sich meine Messungen dahin zusammenfassen, daß zunächst für die im Rot und Gelb gelegenen sogenannten positiven Stickstoffbanden die Intensität und ebenso die Energie in dem ganzen von mir untersuchten Meßbereich streng linear mit der Stromdichte wächst. Wie das Verhalten bei ganz kleinen Stromdichten ist, bleibt dadurch unberührt. Daß das gleiche Verhalten auch noch bei wesentlich kleineren Strömen zutrifft, wird durch die Messungen einiger anderer Beobachter erwiesen. Die von mir gemessene Intensität ist nun angenähert gleich der Gesamtenergie des die Bande bildenden Seriensystems im Sinne des Paragraph 5, 1. Da gleichzeitig die Stellung des Spaltes in dem Bandenspektrum vielfach variierte, ohne das Ergebnis der Linearität zu beeinflussen, so läßt sich im Sinne meiner obigen Ausführungen behaupten, daß die Linien, welche das Bandenspektrum 1 des Stickstoffs (in der Kayserschen Bezeichnung) bilden, in ihrer Intensität linear mit der Stromstärke anwachsen. Eine Verschiebung der Intensität innerhalb der Gruppe dieser Banden tritt daher bei Änderung der Stromdichte nicht ein, wie man auch unmittelbar aus der Tabelle 4 sieht, welche die Intensitätsverteilung bei verschiedenen Stromdichten, bzw. die Energieverteilung angeben. Aus diesen Kurven geht ebenso, wie aus den Tabellen, hervor, daß mehrere Maxima vorhanden sind (ein drittes Maximum, das weiter nach dem Rot hin liegt, habe ich

der Schwierigkeit des Photometrierens halber nicht berücksichtigen können). Diese Maxima ändern bei wechselnder Stromdichte weder ihren Platz, noch zeigt sich ein relativ stärkeres Anwachsen der nach der Seite der kürzeren Wellen gelegenen Gruppe mit steigender Stromdichte. Ein Wort der Vorsicht ist hier am Platze. Die Kurven der Figur 3 sind erhalten dadurch, daß durch die den an verschiedenen Punkten gemessenen Intensitäten entsprechenden Punkte eine Kurve gelegt ist. Nun entspricht der Verlauf der scheinbaren Intensität keineswegs dem wahren Intensitätsverlauf in den vollständig aufgelösten Spektren. Man hat einen Effekt, der durchaus den Beobachtungen an mangelhaft aufgelösten Kometenspektren entspricht (vgl. Kaysers Handbuch 1); auch dieser Effekt besitzt noch Teilmaxima und -minima. Dazu ist aus dem Verschwinden der Kantenschattierung in den Stickstoffbanden bei hoher Auflösung zu schließen, daß neben den Einzellinien noch eine in den einzelnen Banden von den Kanten aus kontinuierlich verlaufende Emission vorhanden ist, etwa wie die diffusen Maxima im Flammenspektrum der Borsäure. Somit sagt die Tabelle, ebensowenig wie die Kurve, nichts anderes aus, als daß ein periodisches An- und Abschwellen der Banden des Stickstoffspektrums stattfindet und daß die Mittelwerte innerhalb des Spektrums proportional der Stromdichte zu nehmen sind. Die Lage der den Verlauf der Intensität bzw. der Energie darstellenden Geraden ist dabei derart, daß sie sämtlich durch den Koordinatenanfangspunkt gehen.

Dies Ergebnis bleibt auch bestehen, wenn wir auf Nebenumstände Rücksicht nehmen. Die Verbreiterung spielt bei einer derartigen Durchschnittsmessung um so weniger eine Rolle, als sie, wie die direkte Beoachtung zeigt und durch das Beispiel anderer Bandenspektra bestätigt wird, im Gegensatz zu manchen Linienspektren sehr klein ist. Die Emission der mit geringerer Stromdichte leuchtenden Teile der Strombahn verschwand gegen die Emission des kapillaren Teiles. Endlich zeigen die Versuche auf S. 22 ff., daß mit meinen Hilfsmitteln keine Absorption nachgewiesen werden konnte. Die beobachtete Größe ist somit der Emissionsfunktion E proportional. Zugleich bestätigt das einheitliche Verhalten sämtlicher untersuchten Banden die auf Grund durchaus anderer Tatsachen gemachte Voraussetzung, daß das System der ersten Bandengruppe des Stickstoffs als ein einheitliches anzusehen sei.

Im Gegensatze hierzu wachsen die beiden von mir untersuchten

positiven Banden der Stickstoffgruppe 2 schneller als die Stromdichte. Es gilt im übrigen das Gleiche wie für die Gruppe 1. Diese Tatsache erklärt zunächst die wiederholt gemachte Beobachtung, daß bei Verwendung von Gleichstrom sich die Farbe der positiven Säule ändert. Neben dem Purkinjeeffekt bei schwachen Strömen ist die steigende Beimengung kurzwelligen Lichtes als Ursache der Änderung der Farbnuance anzusehen. Abweichende Beobachtungen dürften sich vielleicht dadurch erklären, daß das Maximum der 2. Gruppe im Ultraviolett liegt, ein Anwachsen der blauen und ultravioletten Banden daher nicht so in die Erscheinung tritt wie eine Intensitätszunahme der roten und gelben Banden, die in der Nähe des Empfindlichkeitsmaximums des Auges liegen.

Die Abhängigkeit der Intensität der Banden vom Drucke gestaltet sich so, daß bei demselben Drucke, etwa 5 mm, ein von der Stromdichte unabhängiges Optimum eintritt. Unterhalb desselben steigt die Intensität schnell, oberhalb fällt sie langsam ab. Der Verlauf stimmt qualitativ mit dem von anderen Beobachtern bei geringen Stromdichten ermittelten Verlaufe überein, jedoch nicht quantitativ. Mein Optimum liegt nach höheren Drucken hin. Den Grund dieses Unterschiedes möchte ich bei der Verschiedenheit der Meßbereiche und der Methoden dahingestellt sein lassen. Bemerkenswert ist noch, daß das Optimum für die Intensität des Stickstoffspektrums keineswegs mit dem zum Minimumpotential gehörenden Drucke zusammenfallt, wie ein Vergleich der Tabellen 7 und 9 zeigt.

Wir wenden uns nun der Frage zu, welche Größe als unabhängige Veränderliche des Stickstoffspektrums den Vorzug verdient.

Wählt man die Stromstärke, so ergibt sich für die Banden der Gruppe 1, wie bereits besprochen, ein innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen streng linearer Zusammenhang zwischen der Energie der einzelnen Linien und der Stromstärke.

Wie bereits früher ausgeführt, läßt sich aus Mangel an Messungen des Potentialgradienten bei hohen Stromstärken eine Berechnung der Stromarbeit in der Längeneinheit der Röhre nicht streng durchführen. Bei Benutzung zweier Extremwerte für Anodenfall + Kathodenfall ergibt sich jedoch aus Figur 22, daß die Intensität bzw. die Energie der Linien der Stickstoffbanden 1 durch Kurven dargestellt werden, die nach der Ordinatenachse konvex sind, wenn man den Energieverbrauch pro qcm als unabhängige Veränderliche wahlt. Man kann also sagen, daß die Energie der roten und gelben

Stickstoffbanden langsamer wächst als der Energieverbrauch pro Volumeneinheit.

Für die Stromdichte als unabhängige Veränderliche ist der Energieverlauf der blauen Banden des positiven Bandenspektrums 2 bereits durch die Kurven Figuren 19 und 20 dargestellt.

Die Umrechnung auf die Stromarbeit als unabhängige Veränderliche ergibt hier einen linearen bis konvexen Verlauf, d. h. die Energie der Banden wächst je nach den Annahmen über die Größe des Anodenfalles schneller bis proportional dem Energieverbrauch.

Es fragt sich, wie diese Tatsachen zu deuten sind. Wie bereits in einer gemeinsam mit Herrn Prof. Konen verfaßten Mitteilung hervorgehoben worden ist und wie neuerdings Kayser[16]) eingehend erörtert hat, kann man, ohne sich irgendeiner Hypothese anzuschließen, zunächst aussagen, daß die Intensität und der Intensitätsverlauf in einer zusammengehörigen Liniengruppe jedenfalls von zwei Umständen abhängen wird, von der Zahl der emittierenden Teile und von der Stärke der das Leuchten bedingenden Prozesse. Nimmt man an, daß beide veränderlich sind, so wird man je nach den Umständen eine Zu- oder Abnahme der Intensität beobachten können. Der Intensitätsverlauf in den Stickstoffbanden der Gruppe 1 läßt sich demnach wie folgt beschreiben.

Entweder die Intensität der einzelnen, das Leuchten der positiven Säule bedingenden unbekannten Leuchtprozesse ist unabhängig von der Stärke der Erregung des Gases (z. B. bedingt durch die bei der Wiedervereinigung zweier Ionen frei werdenden Energie). Dann sagen unsere Tabellen, daß die Zahl der emittierenden Teilchen proportional der Stromstärke zunimmt. Da es sich hier um einen Vorgang in der positiven Säule handelt, liegt es nahe, anzunehmen, daß die Zahl der Ionen in diesem Falle veränderlich, der Stromstärke proportional ist, daß aber die Stärke ihrer Anregung (nach Kayser ihre innere Energie, bzw. ihre Temperatur) konstant bleibt.

Oder man setzt voraus, daß die Zahl der leuchtenden Teilchen konstant bleibt, die Anregung sich ändert. Dann muß man annehmen, daß die Anregung von der Energiezufuhr abhängt. Die Kurven der Tabelle 10 (Fig. 22—24) würden alsdann vielleicht noch zu verstehen sein, wenn man annähme, daß mit gesteigerter Arbeit pro Volumeinheit ein immer größerer Anteil durch nach außen abgeführte Energie in die Umgebung wandert, daher die Banden langsamer wachsen als die geleistete Arbeit. Bedenkt man jedoch, daß die

produzierte Wärme dieser letzteren proportional sein muß und damit innerhalb gewisser Grenzen auch die Temperatur, ferner daß in allen sonst bekannten Fällen die Intensität der Strahlung mit einer hohen Potenz der Temperatur wächst, so erscheint ein derartiges Verhalten höchst unwahrscheinlich. Dieser Schluß wird gestützt durch die Tatsache, daß eine Änderung der Energieverteilung innerhalb des untersuchten Spektralbereiches mit wachsender Stromstärke nicht nachzuweisen ist. Nun könnte man hiergegen einwenden, daß der untersuchte Spektralbereich im Vergleich zum ganzen Spektrum sehr kurz ist, erhebliche Änderungen also nicht zu erwarten seien. Allein dieser Einwand ist meines Erachtens nicht zutreffend. Er würde es nur dann sein, wenn zufällig die Energieverteilung einer solchen des schwarzen Körpers entspräche, bei welcher das Maximum inmitten des untersuchten Gebietes läge. Nun zeigt sich aber die Unveränderlichkeit der Verteilung, wenn ich die Messungen von Herrn Kyll und einige frühere bei ganz kleinen Strömen hinzunehme in einem so weiten Meßbereich, daß, wenn überhaupt Änderungen in der Verteilung eintreten, solche bemerkt werden müßten. Ich schließe daher, daß eine Änderung der Energieverteilung der Banden nicht stattfindet. Nach allem, was bisher über die Emission von Linienspektren bekannt ist, wandert aber das Energiemaximum mit steigender Erregung, steigender Temperatur, nach der Seite der kurzen Wellen hin. Man müßte also entweder annehmen, daß das erste Bandenspektrum des Stickstoffs hiervon eine Ausnahme macht, oder den Schluß ziehen, daß die Änderung der Emission der ersten Gruppe keiner Änderung der Leuchttemperatur im Sinne Kaysers entspricht, entgegen unserer Grundannahme.

Die dritte Möglichkeit wäre, anzunehmen, daß mit steigender Stromstärke, bzw. Arbeit pro Volumeinheit sowohl eine Änderung der Zahl der leuchtenden Zentren wie eine Änderung in der Intensität ihres Leuchtprozesses stattfindet. In diesem Falle wäre indes ebenso, wie im ersten, eine Änderung der Intensitätsverteilung innerhalb des Spektrums I mit steigender Anregung, wenn auch in geringerem Maße, zu erwarten. Diese ist, wie bereits bemerkt, jedoch nicht zu konstatieren. Außerdem müßte sich der Energieverlust durch Wärmeabgabe nach außen mit der Intensitätsänderung durch Änderung der Zahl der leuchtenden Teilchen und mit der Änderung der Intensitätsverteilung infolge der veränderten Leuchttemperatur stets so kompensieren, daß lineare Abhängigkeit von der Stromstärke resultierte. Dies ist aber in hohem Maße unwahrscheinlich.

Das Ergebnis dieser Diskussion läßt sich also dahin zusammenfassen, daß entweder die Strahlung im ersten Bandenspektrum nicht den Gesetzen einer Temperaturstrahlung folgt, oder daß sie durch einen Leuchtprozeß hervorgebracht wird, der durch die Temperatur in dem Gase in seinem Verlaufe nicht beeinflußt wird, vielmehr nur abhängig ist von der Zahl der emittierenden Teilchen.

Es liegt nahe, zu versuchen, durch Heranziehung der Beziehung zwischen Druck und Intensität sowie der elektrischen Bestimmungsstücke der Entladung näheren Aufschluß über die Natur der Zentren zu gewinnen, deren Zahl der Stromstärke proportional ist und die das Leuchten, sei es durch Bildung, sei es durch Vereinigung mit anderen Korpuskeln, sei es auf andere Weise, bewirken. Ich sehe hier jedoch von solchen Versuchen ab, da meine Daten dazu nicht die nötige Genauigkeit besitzen.

Für den blauen Teil des zweiten, positiven Bandenspektrums gelten diese Schlüsse nicht. Er verhält sich durchaus anders. Wie indes das Verhalten im einzelnen ist, und besonders, ob mit steigender Stromstärke eine Verschiebung des Maximums nach kürzeren Wellen stattfindet, muß erst durch weitere Messungen entschieden werden.

Soweit ein Vergleich meiner Messungen mit den Messungen früherer Beobachter möglich ist, zeigt sich qualitative Übereinstimmung. Dagegen besteht ein gewisser Widerspruch mit den Beobachtungen, die Angerer in einer nach Beendigung meiner Arbeit veröffentlichten Untersuchung beschreibt. Angerer taucht nämlich ein Geißlerrohr in flüssige Luft und er findet, daß bei der Temperatur der flüssigen Luft die Intensitätsverteilung innerhalb der Banden eine andere ist, als bei gewöhnlicher Temperatur. Eine Änderung der elektrischen Entladungsbedingungen durch die Temperatur hält er für ausgeschlossen. Doch stützen sich seine Angaben nur auf okulare Beobachtungen an photographischen Aufnahmen. Er glaubt in der beobachteten Änderung einen direkten Einfluß der Temperatur zu sehen. Ich muß es dahingestellt sein lassen, ob hierin ein Widerspruch unserer Beobachtungen zu finden ist und wodurch sich derselbe vielleicht erklären ließe. Da ich unzweifelhaft feststellen konnte, daß das Aussehen der Stickstoffgruppe I verschieden ist, je nachdem man Gleichstrom oder ein Induktorium zur Erregung der Röhre benutzt, so scheint es mir nicht undenkbar, daß die Art der Anregung der fraglichen Banden zwar je nach der benutzten Energiequelle sich ändert, daß aber bei Verwendung von

Gleichstrom die innere Energie der leuchtenden Teilchen, von der die Intensität des Leuchtprozesses abhängt, von der Stärke des Stromes unmerklich abhängig ist. Daß durch Herabsetzung der Temperatur um höchstens 180° die innere Energie der leuchtenden Teilchen in erheblichem Maße beeinflußt werden sollte, halte ich mit Thomson (Electricity in Gases) für unwahrscheinlich. Ich möchte daher annehmen, daß bei Angerer andere sekundäre Einflüsse entscheidend mitwirken.

II. Wasserstoff.

Bei Wasserstoff beziehen sich meine Messungen auf Linien der ersten Nebenserie. Da die Breite der Wasserstofflinien geringer ist als die Breite des von mir benutzten Spaltes, so ist die von mir gemessene Größe der früher definierten Intensität einer Spektralstelle proportional. Die Gesamtenergie ist bei kleiner Dispersion nicht zu bestimmen. Die Gesamtenergie des Systems der Linien der ersten Nebenserie würde sich durch Addition der für die einzelnen Linien gemessenen Gesamtenergie ergeben, ist also bei kleiner Dispersion gleichfalls nicht zu messen.

Von entscheidender Bedeutung bei der Diskussion der von mir ausgeführten Messungen ist der Verlauf der Absorption in dem leuchtenden Wasserstoff. Ich habe hier zwei Arten von Messungen angestellt. Bei der ersten diente als Emissionsquelle eine Nernstlampe, bei der zweiten eine Wasserstoffröhre. Beide Messungen ergaben übereinstimmend das überraschende Resultat, daß die Absorption in Wasserstoff konstant, unabhängig von der Stromstärke ist bei den von mir benutzten Anordnungen. Angesichts der Schwierigkeit der Messungen und der Größe der unvermeidlichen Fehler ist es nicht ausgeschlossen, daß mein Resultat einen systematischen Fehler enthält. Ich weiß jedoch keinen Grund für einen solchen anzugeben. Da ferner die oft wiederholten Messungen relativ gut miteinander übereinstimmen, so glaube ich das qualitative Resultat meiner Messungen als reell ansehen zu können. Offenbar läßt es sich auf zwei verschiedene Weisen erklären.

Entweder man nimmt an, daß die Absorption des Wasserstoffs nur sehr langsam mit der Stromdichte veränderlich ist, d. h. daß bei Zugrundelegung des Kirchhoffschen Gesetzes der Quotient aus der Emissionsfunktion des absolut schwarzen Körpers und der

Emission des Wasserstoffs innerhalb weiter Grenzen konstant ist. Oder man nimmt an, daß durch irgendwelche Umstände die Veränderlichkeit der Absorption herausfällt. Oder endlich man nimmt beides zugleich an.

Der letzte Fall scheint mir der wahrscheinlichste. Seine Erklärung gestaltet sich folgendermaßen.

Benutzen wir den Nernstbrenner als emittierende Lichtquelle, so erhalten wir bei den hier in Frage kommenden Spaltbreiten ein ziemlich unreines Spektrum, dem das dazu relativ homogene Licht der fraglichen Wasserstofflinien überlagert ist. Nur auf der Breite der Wasserstofflinie erfolgt Absorption. Man kann also das Licht des Nernstbrenners in zwei Teile zerlegen. Der eine geht ungeändert durch, von dem anderen wird ein bestimmter Bruchteil absorbiert. Nennen wir den ersten *a*, den zweiten *b*, die Absorption *A*, die Emission der Wasserstoffröhre *E*, so wird die Absorption durch den Bruch

$$\frac{E + e + a - E - e - (1 - A)a}{e + a} = Aa/e + a$$

dargestellt. Je größer also *e* gegen *a* ist, desto kleiner wird die gefundene scheinbare Absorption und die dieser proportionalen absoluten Änderungen der Absorption. Nun betragen die von mir gefundenen Absorptionen 40—80% rund. Hieraus geht hervor, daß bei mir der zweite Faktor höchstens Werte von 0,4—0,8 gehabt haben kann. Lege ich diese zugrunde, so kann ich aussagen: Die Absorption innerhalb des Bereiches der Wasserstofflinie war eine vollkommene, betrug nahe an 100%, daher zeigte sie sich scheinbar auch unabhängig von der Stromdichte. Eine Bestätigung dieser Annahme ergibt sich aus der Kurve für die Abhängigkeit der Absorption vom Drucke, welche innerhalb der Fehlergrenzen linear ist. Dieselbe erklärt sich durch die nach Michelsons Messungen dem Druck proportionale Verbreiterung der Wasserstofflinien. Es leuchtet ein, daß hiernach auch die Absorption dem Drucke proportional sein muß und daß der Proportionalitätsfaktor demjenigen der Linienbreite angenähert gleich sein muß. Auch dies bestätigt sich innerhalb der Grenzen, die für die Genauigkeit unserer Messungen anzunehmen sind.

Im Einklang mit den Messungen mit Nernstbrenner und der von uns gegebenen Erklärung derselben stehen die Messungen mit zwei hintereinander geschalteten Wasserstoffröhren. Es handelt sich hierbei darum, den Effekt einer Verbreiterung der Linien möglichst

zu eliminieren, um Umkehrungserscheinungen zu vermeiden, wie sie kürzlich von Herrn Prof. Konen[17]) behandelt worden sind. Ich habe dies dadurch zu erreichen gesucht, daß ich zwei möglichst gleichartige Quarzröhren mit gleicher Stromstärke und gleichem Gasdrucke betrieb (vgl. oben S. 41). Doch ist bei den mir zur Verfügung stehenden Quarzröhren kaum völlige Identität zu erreichen. Infolgedessen besaß die zweite, als Emissionslichtquelle dienende Röhre einen etwas kleineren Querschnitt als die zu Absorptionsversuchen benutzte. Die Folge davon ist, daß in der einen Röhre bei gleicher Stromstärke die Stromdichte ein wenig größer gewesen ist als in der anderen und, da man annehmen kann, daß die Breite der Wasserstofflinien mit der Stromdichte wächst, daß der Absorptionskoeffizient etwas zu klein gefunden worden ist. Hierzu kommt, daß Absorptionsmessungen mit Röhren, die so eng sind, wie die von mir benutzten, und die zugleich nicht ganz gleichmäßig geblasen werden können, nur schwierig auszuführen sind und wenig genaue Resultate liefern. Der Hauptfehler rührt daher, daß die Emissionsröhre gegenüber der Absorptionsröhre eine relativ geringe Helligkeit besitzt, einmal wegen des Intensitätsverlustes an den mannigfachen brechenden und reflektierenden Flächen, vor allem aber, weil die Benutzung von relativ kurzbrennweitigen Linsen zur Projektion des Bildes der zweiten Röhre auf den Spalt, nur ein kurzes Stück der Kapillare so auf den Spalt abgebildet wird, daß die ganze Öffnung des Kollimatorrohres von Licht erfüllt wird. Die Folge ist, daß die benutzte Helligkeit nur einem kurzen Stück der kapillaren Länge entspricht. Infolge dieser Umstände und ferner, weil die Fehler der einzelnen Messungen sich im Resultate addieren, kann ich den Absorptionsmessungen mit zwei Wasserstoffröhren kein großes Gewicht beilegen, um so mehr, als ihre Zahl gering ist. Herr Schwedes ist gegenwärtig im hiesigen Institut damit beschaftigt, diese Messungen fortzufuhren. Die in Figur 19 wiedergegebenen Messungsreihen sowie die Zahlen der zugehörigen Tabelle, zeigen jedoch hinreichend, daß die Absorption jedenfalls über 90% betrug, und daß sich eine Veränderung derselben mit wechselnder Stromstärke nicht nachweisen ließ. Mit diesen Messungen stimmen eine Anzahl kürzerer Messungsreihen überein, die ich hier nicht angeführt habe. Ohne auf die erhaltenen Zahlen ein Gewicht zu legen, laßt sich doch jedenfalls sagen, daß die Absorption nahezu vollkommen war, wie wir es auch aus dem Resultat der Messung mit Nernstbrenner und Wasserstoffröhre geschlossen haben. Eine

weitere Prüfung dieses Schlusses würde sich in der Weise vornehmen lassen, daß man einerseits bei Benutzung des Nernstbrenners mit verschieden weiten Spalten Messungen anstellen würde. Alsdann müßte sich ergeben, daß die Absorption zwar unabhängig von der Stromstärke bleiben, jedoch ihrem absoluten Betrage nach kleiner würde, je weiter man den Spalt wählen würde. Bei Benutzung einer Wasserstoffröhre allein würde man finden müssen, daß die Helligkeit in Quer- und Längsdurchsicht verschieden wäre, bzw. daß Röhren, deren Länge die von mir benutzte übersteigt, keinen weiteren Zuwachs an Helligkeit liefern würden. Messungen dieser Art werden ebenfalls gegenwärtig von anderer Seite im hiesigen Institute angestellt. Ich habe sie unterlassen, weil meine Versuchsanordnung sich nicht unmittelbar dazu eignete.

Ich kann die vorstehenden Ausführungen dahin zusammenfassen, daß in den von mir benutzten Wasserstoffröhren und bei den von mir untersuchten Linien die Absorption nur wenig mit der Stromstärke veränderlich war und daß sie an 100 % heranreichte. Die Veränderlichkeit der Absorption mit dem Drucke war nur eine scheinbare. Sie erklärt sich aus einer dem Drucke proportionalen Verbreiterung. Untersuchungen über Änderungen der Absorption mit Stromdichte und Druck müssen bei kleinerer Schichtdicke angestellt werden.

Aus dem Gesagten folgt, daß unter meinen Versuchsbedingungen das Verhältnis der Emission zur Absorption proportional ist der Emission E, bzw. der gemessenen Intensität J. Unter Voraussetzung des Kirchhoffschen Gesetzes folgt weiter, daß die Emission der Wasserstofflinien gleich sein muß derjenigen des absolut schwarzen Körpers an der betreffenden Stelle, daß also sich durch die Linien der Wasserstoffserie eine einer Isotherme eines schwarzen Körpers ähnliche Kurve legen lassen muß.

Ein Wort sei noch dem zweiten Wasserstoffspektrum gewidmet, daß, wie bereits erwähnt, stets gleichzeitig mit dem Serienspektrum und mit großer Intensität auftrat. Messungen in diesem Spektrum habe ich nicht angestellt. Herr Schwedes ist gegenwärtig mit solchen beschäftigt. Bei dem großen Linienreichtum des zweiten Wasserstoffspektrums war es mir jedoch nicht möglich, sowohl bei den Emissionsversuchen wie auch bei den Absorptionsversuchen, die Linien desselben ganz auszuschließen, da mein Photometer nicht genügende Dispersion besaß, um auch bei relativ weitem Spalte, wie solcher zu meinen Messungen gewählt werden mußte, die Linien des

zweiten Wasserstoffspektrums sicher von den benachbarten Serienlinien zu trennen. Durch diesen Umstand sind zweifellos Fehler entstanden. Ich habe dieselben jedoch vernachlässigt, da die Linien des zweiten Spektrums stets geringe Intensität gegenüber denjenigen des ersten besaßen.

Endlich ist noch zu erwähnen, daß eine weitere Fehlerquelle darin besteht, daß die leuchtenden Gasschichten keineswegs homogen sind. Vielmehr nimmt die Stromdichte beim Übergang von der Kapillare zu den kugelförmigen Ansätzen meiner Röhren schnell ab. Dazu kommen Teile der Entladungsbahn in der Nähe der Elektroden in die Visierrichtung, in denen die Zusammensetzung der Emission unzweifelhaft eine andere ist, als in der Kapillaren selbst. In welcher Weise sich die Zusammensetzung ändert, ist nicht bekannt. Untersuchungen hierüber werden gegenwärtig ebenfalls im hiesigen Institute von Herrn Reismann ausgeführt. Die Wirkung beider Umstände wird darin bestehen, daß sich verschiedene Emissionen superponieren. Neben anderen Komplikationen können hierdurch mehrfache Umkehrungen der Wasserstofflinien entstehen, die ich bei der kleinen von mir benutzten Dispersion nicht wahrnehmen konnte. Nun habe ich einige Aufnahmen in der dritten Ordnung eines Rowlandschen Konkavgitters von 4 m Krümmungsradius gemacht, bei welchen ebenfalls keine Umkehrungserscheinungen zu sehen waren. Ferner bog die Entladungsbahn in meinen Röhren nach dem Austritt aus der Kapillare schnell nach oben ab. Aus diesen Gründen kann der Einfluß der in den Ansatzkugeln leuchtenden Gase kein großer gewesen sein und ich habe von ihm abgesehen, ohne daß ich freilich die Mittel gehabt hätte, die Zulässigkeit dieser Vernachlässigung quantitativ nachzuprüfen.

Ich wende mich nun zu den in den Tabellen und der Tafel niedergelegten Intensitätsmessungen an einer Röhre. Zunächst ist zu bemerken, daß die Kurven und Zahlen insofern ein falsches Bild geben, als sie nur Intensitäten, nicht Energien darstellen. Zur Umrechnung auf Energien müssen die Ordinaten jeder der betr. Kurven noch mit der Energiemenge multipliziert werden, die der betr. Vergleichsstelle im Spektrum der Nernstlampe zukommt. Dadurch werden die Ordinaten der H_α-Kurven relativ zu den anderen bedeutend vergrößert, wie man aus der entsprechenden Umrechnung beim Stickstoffspektrum ersehen kann. Daß bei mittleren Drucken von 2—5 mm die okularen Beobachtungen in Übereinstimmung mit früheren Angaben ein relativ schnelleres Anwachsen der nach

kürzeren Wellen hin gelegenen Glieder der Serie ergeben, ist bereits früher erwähnt worden. Die photometrischen Messungen ergeben je nach dem Drucke, bei welchem sie angestellt werden, verschiedene Resultate.

Zunächst möchte ich die Messung der Linie H_δ für die Diskussion außer acht lassen. H_δ liegt bereits in einem Bereiche, in welchem photometrische Messungen sehr schwer auszuführen sind. Sodann liegt nur eine Messungsreihe vor, endlich war der Wasserstoff am Schlusse der betr. Messung verunreinigt, sein Druck hatte abgenommen. Es bleiben somit die drei anderen Linien.

In Figur 25 und 26 ist ihr Intensitätsverlauf als Funktion der Stromdichte, in Figur 36 als Funktion der Belastung der Röhre dargestellt, und zwar unter der extremen Annahme, daß die Summe Anodenfall + Kathodenfall 40 Volt betrage. Es zeigt sich, daß in dem letzten Falle der Verlauf der Kurven nicht wesentlich geändert ist. Die H_β-Kurve bleibt konvex gegen die Abszissenachse, die beiden anderen Kurven werden schwach konkav. Doch ist die Krümmung sehr gering. Sie kann bei Berücksichtigung des Umstandes, daß der angenommene Wert des Anodenfalles sicher zu hoch gegriffen ist, vernachlässigt werden. Somit läßt sich aus meinen Messungen kein Schluß darüber ziehen, ob die Stromdichte oder der Energieverbrauch pro Längeneinheit der Röhre als veränderliche Größe gewählt werden muß. Innerhalb der Grenzen der Fehler meiner Messungen leisten beide Veränderliche dasselbe.

Der Verlauf der Intensitätskurven bei 1,7 mm Druck zeigt nun qualitativ das gleiche Verhalten, das auch Langenbach früher gefunden hat. Bildet man jedoch bei jeder gegebenen Stromdichte das Verhältnis $H_\alpha : H_\beta$ und multipliziert Zähler und Nenner mit dem Faktor, der die Intensität im Spektrum der Nernstlampe auf Energie umrechnet, so bleibt der Quotient konstant (s. Tabelle 28 und 29). Dasselbe gilt für das Verhältnis $H_\beta : H_\gamma$.

Bildet man dieselben Verhältnisse für $p = 14$ mm, so zeigt sich das entgegengesetzte Verhalten: mit steigender Stromstärke nimmt der Quotient langsam ab. Dies Resultat weicht nun ab von den Messungen Langenbachs, der findet, daß bei steigender Stromstärke beide Quotienten wachsen. Wenn daher in meinen Messungen keine Fehlerquellen stecken, die mir entgangen sind, so muß ich schließen, daß bei meinen Versuchen das Verhalten der *H*-Linien ein anderes war, als bei denjenigen von Langenbach. Bei hohem Drucke zeigen H_β und H_γ einen linearen Verlauf, wenn

man die Stromdichte zur Variablen wählt, während nunmehr H_α eine zur Stromachse konvexe Intensitätskurve besitzt. Wie bereits früher bemerkt worden ist, läßt sich das Resultat der Messungen bei hohem Drucke auch dahin aussprechen, daß das Maximum in der Wasserstoffserie relativ nach längeren Wellen verschoben ist, daß also die Glieder kürzerer Wellenlänge relativ schwächer sind. Dies stimmt qualitativ mit dem von Langenbach unter anderen

$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$.

Tabelle 28.

Druck:	1,7	14
100	1 : 0,134 : 0,0135	1 : 0,3 : 0,03
200	1 : 0,15 : 0,0155	1 : 0,28 : 0,049
300	1 : 0,129 : 0,017	1 : 0,2 : 0,039
400	1 : 0,135 : 0,0123	1 : 0,17 : 0,034
500	1 : 0,134 : 0,016	1 : 0,13 : 0,025
600	1 : 0,114 : 0,0131	1 : 0,11 : 0,022
700	1 : 0,151 : 0,016	1 : 0,089 : 0,018
800		1 : 0,074 : 0,016

$H_\alpha : H_\beta : H_\gamma$.

Tabelle 29.

Vergleich mit den Messungen von Langenbach.

Druck:	200 Milliamp.	400 Milliamp.	600 Milliamp.
1,7	1 : 0,15 : 0,016	1 : 0,14 : 0,012	1 : 0,114 : 0,013
14	1 : 0,28 : 0,049	1 : 0,17 : 0,034	1 : 0,11 : 0,022
		Langenbach	
	4 Akkumul.	6 Akkumul.	8 Akkumul.
1,2	1 : 0,127 : 0,0426	1 : 0,16 : 0,086	1 : 0,273 : 0,102
10	1 : 0,065 : 0,0116	1 : 0,098 : 0,021	1 : 0,113 : 0,032

Versuchsbedingungen erhaltenen Resultate überein. Eine wesentliche Abweichung besteht jedoch insofern, als in dem von mir benutzten Meßbereiche die rote Wasserstofflinie schneller anwächst, als die beiden anderen.

Das Resultat läßt sich dahin zusammenfassen, daß jeder der Wasserstofflinien je nach dem Drucke eine andere Intensitäts- (oder Energie kurve zukommt. Bei 1,7 mm wächst die Linie H_β schneller als die Stromdichte, bei 14 mm die Linie H_α, die beiden anderen Linien nehmen jedesmal nahezu proportional der Stromdichte zu.

Die Abhängigkeit der Intensität vom Drucke ergibt sich im ungefähren Verlaufe aus den mitgeteilten Tabellen für die Energie-

kurven. Genauere Messungen stehen noch aus und sollen bei nächster Gelegenheit nachgeholt werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Verhalten der beiden Linien H_α und H_β bei mittleren Drucken qualititiv dem entspricht, was man bei Annahme einer Temperaturstrahlung erwarten muß. Bei höheren Drucken ändert sich dies jedoch, und zwar im Sinne einer Verschiebung des Energiemaximums nach längeren Wellen.

Das Verhalten von H_γ entspricht dem nicht.

III. Kohlenoxyd.

Die Resultate der Messungen an den Kohlenoxydbanden zeigen, daß der Intensitätsverlauf ähnlich wie bei Stickstoff ist, d. h. die Intensität der roten Banden steigt linear mit der Stromdichte an, während die blauen Banden schneller anwachsen. Den Energieverlauf innerhalb der Banden konnte ich nicht bestimmen, weil die bereits früher erwähnten Verunreinigen schwer zu beseitigen waren. Da ferner das Kohlenoxyd durch den elektrischen Strom zersetzt wird, war es bei der vorliegenden Versuchsanordnung nicht möglich, eine größere Reihe von Messungen hintereinander auszuführen.

Die Farbe der Entladungen ist bei Kohlenoxyd bläulich bis weiß. Da ferner der Sauerstoff der Luft durch die CO-Entladungen äußerst intensiv ozonisiert wird, ein Zeichen, daß CO sehr reich an ultravioletten Strahlen ist, scheinen mir diese Tatsachen die Resultate der Messungen an den blauen Banden zu bestätigen.

Wählt man, unter Zugrundelegung eines Maximalwertes von 30 Volt für Anodenfall + Kathodenfall, den Energieverbrauch als unabhängige Veränderliche, so sieht man aus Tabelle 26, daß die rote Bande linear ansteigt, die grüne und blaue dagegen schneller als der Wattverbrauch in der positiven Säule anwachsen.

Es fragt sich nun, wie diese Resultate zu deuten sind, resp. welche unabhängige Veränderliche in Betracht kommt. Bei Stickstoff sahen wir, daß die positiven Banden der ersten Gruppe streng linear mit der Stromstärke ansteigen und daß dieser Veränderlichen, wie auch aus anderen Messungen hervorzugehen scheint, der Vorzug zu geben ist. Bei Kohlenoxyd kann man aber nicht sagen ob Stromdichte oder Energieverbrauch als unabhängige Veränderliche in Betracht kommt. Ich lasse es deshalb unentschieden, welche von beiden als bestimmende Größe anzunehmen ist.

Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Versuche und Messungen sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Es werden eine Reihe von Versuchen mit Wehneltröhren von verschiedenen Formen und verschieden weiten Kapillaren beschrieben sowohl mit wie ohne Glühkathode; hierbei werden Stromdichten von über 60 Amp./qcm erreicht.

2. Es wird eine neue Form von Spektralröhren für Gleichstrombetrieb beschrieben, welche Spektra großer Intensität liefert.

3. Es werden eine Reihe von Messungen an Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Sauerstoff mitgeteilt.

a) Stickstoff.

Die Intensität der positiven Banden der ersten Gruppe wächst proportional der Stromdichte (im Bereiche von 1,4—12,7 Amp./qcm). Die Intensität der positiven Banden der zweiten Gruppe wächst schneller als die Stromdichte und der Energieverbrauch. Eine Umwandlung des Banden- in das Linienspektrum ließ sich nicht erzielen. Absorption war am leuchtenden Stickstoff nicht nachzuweisen, ebensowenig ein „Temperatureffekt".

b) Wasserstoff.

Die Linien der ersten Nebenserie des Wasserstoffs zeigen ein verschiedenes Verhalten je nach dem Druck.

Die Absorption in zwei der untersuchten Linien nahm zu proportional dem Drucke, betrug bei 6 cm Schichtdicke nahe an 100%.

Weder Stromstärke noch Energieverbrauch sind in einen befriedigenden Zusammenhang mit den beobachteten Intensitätsänderungen zu bringen.

Mit Veränderung der Stromdichte und des Druckes verschiebt sich das Energiemaximum in der Wasserstoffserie. Diese Verschiebung entspricht jedoch nicht der Verschiebung des Energiemaximums im Spektrum des schwarzen Körpers mit steigender Temperatur.

c) Kohlenoxyd.

Die Intensität der roten und grünen Banden wächst nahezu linear mit der Stromdichte und dem Energieverbrauch; die blauen Banden steigen rascher an. Mit steigender Stromstärke (steigender

Temperatur) tritt eine Verschiebung des Energiemaximums nach kurzen Wellen ein.

d) Sauerstoff.

Bei Sauerstoff werden vorläufige Intensitätsmessungen an je einem Triplet der ersten und zweiten Tripletserie und einer Linie des elementaren Linienspektrums beschrieben.

In den untersuchten Fällen zeigt sich:

1. Daß die verschiedenen Teile der Spektra verschiedenen Gesetzen folgen,

2. daß man bei Stickstoff unter gewissen Annahmen das Verhalten der ersten positiven Bandengruppe in Beziehung zur Stromintensität setzen kann,

3. daß im allgemeinen jedoch die Verhältnisse komplizierter liegen, als bisher meist angenommen worden ist.

Weder Stromstärke noch Energieverbrauch, noch auch die Temperatur, insofern sie sich unmittelbar zu diesen in Beziehung setzen läßt, können für sich allein als unabhängige Variable angesehen werden, aus deren Veränderung sich die Änderung der Strahlungsenergie eines Gases ableiten läßt. In vielen Fällen entspricht die Änderung des Spektrums mit steigender Energiezufuhr qualitativ dem Verhalten einer Temperaturstrahlung.

Literaturübersicht.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **II.** 313—315, 1902.
2) Greenwich Observations 1876, Spectroscopic observ. 78—122.
3) G. G. Stokes, Proc. Roy. Soc. **24.** 352. 1876.
4) H. W. Vogel, Berl. Ber. 1879. 586—604.
5) A. Schuster, Rep. Brit. Ass. 1880. 296.
6) B. Nebel, Rep. phys. Techn. **21.** 671—682. 1885.
7) H. Lagarde, Ann. chim. et phys. (6) **4.** 248—370. 1885.
8) E. Wiedemann, Ann. chim. et phys. (6) **7.** 143—144. 1886.
8a) F. Paschen, Wiedem. Ann. **51.** 1—39. 1894. Vgl. auch Kaysers Handbuch. **II.** 47—57. 1902.
9) E. S. Ferry, Phys. Rev. **7.** 1—9. 1898.
10) E. A. Simonson, Diss. Kiel 1892.
11) K. Ångstroem, Wiedem. Ann. **48.** 493—530. 1893.
12) K. Ångstroem, Nov. Act. Soc. Upsal. (3) **8.** 1—45. 1895.
13) E. S. Ferry. Phys. Rev. **7.** 296—306. 1898.
14) A. Kalähne, Wiedem. Ann. **65.** 815—845. 1898.
15) P. Lewis, Wiedem. Ann. **69.** 398—425. 1899.

16) K. Langenbach, Diss. Bonn 1902. Ann. d. Phys. (4) **10.** 789—815. 1903.
17) G. Berndt, Ann. d. Phys. (4) **12.** 1101—1114. 1903.
18) H. Kayser, Boltzmann-Festschr. 38—44. 1904.
19) E. Waetzmann, Diss. Halle 1904. Ann. d. Phys. (4) **14.** 772—790. 1904.
20) E. Ladenburg, Phys. Zeitschr. **5.** 525—528, 556. 1904.
21) P. Vaillant, C. R. **142.** 81—82. 1906.
22) R. Kuech und T. Retschinsky, Ann. d. Phys. (4) **20.** 563—584. 1906.
23) A. Pflueger, Ann. d. Phys. (4) **24.** 515—526. 1907.
24) H. Geiger, Ann. d. Phys. (4) **22.** 974—1007. 1907.
25) R. Kuech und T. Retschinsky, Ann. d. Phys. (4) **22.** 595—602, 852 bis 866. 1907.
26) A. Pflueger, Ann. d. Phys. (4) **26.** 789—805. 1908.
27) W. Berglund, Diss. Upsala 1909.
28) A. Zehden, Diss. Rostock 1909.
29) M. Rosenmueller, Diss. Rostock 1909. Ann. d. Phys. (4) **29.** 355 bis 397. 1909.
30) J. S. Nutting und O. Tugmann, Nature **81.** 189. 1909.
31) Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **I.** 140ff.; **II.** 55. 166. Man findet hier die Literatur bis zum Jahre 1902 vollständig.
32) C. Fery, Electrochimie **8.** 152—153. 1902.
33) C. Fery, C. R. **137.** 909—912. 1903.
34) Stscheglayew, Ann. d. Phys. (4) **12.** 579—590. 1903.
35) F. Kurlbaum u. G. Schulze, Verh. d. Phys. Ges. **8.** 239—247. 1906.
36) E. Bauer, C. R. **147.** 1397. 1908; **148.** 908. 1756—1759. 1909.
37) H. Schmidt, Verh. d. D. Phys. Ges. **10.** 87—102. 1909. Ann. d. Phys. (4) **29.** 971—1028. 1909.
38) Kayser, Handb. d. Spektroskopie. **II.** 184. Literatur bis 1902.
39) R. W. Wood, Phys. Zeitschr. **7.** 926—927. 1909.
40) R. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **10.** 560—561. 1909.
41) R. Ladenburg, Phys. Zeitschr. **10.** 497—499. 1909.
42) R. Ladenburg, Habilitationsschrift, Breslau 1909.

Vorstehende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Münster ausgeführt. Meinem langjährigen verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Konen, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich die Arbeit ausgeführt habe, danke ich herzlich für die vielseitige Unterstützung und das große Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegengebracht hat.

Anmerkungen.

1) Vergl. H. Konen und W. Jungjohann, Studien zur Emission der Gase. I. Über Intensitäts- und Energiemessungen in Spektren, Verh. der D. Phys. Ges. (12) **3.** 128—144. 1910.

2) J. Kyll, Über Intensitätsmessungen im positiven Bandenspektrum des Stickstoffs.

3) Herr Kyll photometrierte in Querdurchsicht, während ich in Längsdurchsicht Messungen machte.

4) A. Hagenbach, Phys. Zeitschr. **10.** 649—657. 1909.

5) Die Tabelle auf Seite 8 zeigt einen Vergleich der von einigen früheren Beobachtern und der von mir mit Gleichstrom erreichten Stromdichten.

6) Für die spezielle, beschriebene Form; bei weiten Röhren genügen 440 Volt und weniger.

7) Je nach Bedarf können natürlich auch andere Metalle gewählt werden.

8) Ähnliche Versuche hat Wuerschmidt, jedoch mit Wehneltröhren angestellt.

9) F. Paschen, Ann. d. Phys. (4) **27.** 537, 570. 1908.

10) Eine Beschreibung der benutzten Quarzröhren wurde bereits mitgeteilt. S. H. Konen und W. Jungjohann, Studien zur Emission der Gase 2, Über Spektralröhren für Gleichstrombetrieb, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) 144—156. 1910.

11) Die vorliegenden Aufnahmen wurden mit der Glasröhre (Fig. 2) gemacht.

12) Dietrich, Die Anwendung des Vierordtschen Doppelspaltes in der Spektralanalyse.

13) G. u. H. Kruess, Kolorimetrie. 259. 1891.

14) Die benutzte Gaedepumpe ist Eigentum des hiesigen chemischen Institutes. Herrn Geh.-R. Prof. Dr. Salkowski danke ich verbindlichst für die liebenswürdige Überlassung der Pumpe.

15) S. Kaysers Handbuch der Spektroskopie. **2.** 184; ferner A. Hagenbach und H. Konen, Atlas, Jena 1905.

16) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie. 1910.

17) H. Konen, Über Umkehrungserscheinungen. Phys. Zeitschr. 1910.

Einfluß der Korngröße bei der latenten und der sichtbaren photochemischen Zersetzung der Silberhaloide.

Von

A. P. H. Trivelli.

Mit 1 Figur.

Das merkwürdige Problem:

„Warum zersetzt sich das unempfindliche Chlorsilber-Auskopierpapier bei Tageslicht viel schneller, als die viel höher lichtempfindliche Bromsilbergelatineplatte?“

stellt der Sensitometrie wirklich keine einfachen Aufgaben. Aus diesem scheinbaren Widerspruch ergibt sich, daß man unter der Lichtempfindlichkeit bei der sichtbaren photochemischen Zersetzung etwas anderes verstehen muß, als unter der Lichtempfindlichkeit bei der latenten photochemischen Zersetzung, die im Allgemeinen durch den Schwellenwert ausgedrückt wird, d. h. durch die Exposition $E. = i.\ t.$ (i = Lichtintensität, t = Zeit), welche nötig ist, um den

Anfang der Entwicklungsfähigkeit zu bekommen. Der Schwellenwert der hochempfindlichen Bromsilbergelatineplatte ist z. B. mehr als 30000 mal so klein als derjenige des Chlorsilbergelatine-Auskopierpapiers.

Da das Silberhaloid sich bei den Auskopierpapieren für sichtbare photochemische Zersetzung in kolloidem Zustande befindet, die Silberhaloidteilchen ultra-mikroskopische Abmessungen besitzen, und die hochempfindlichen Platten dahingegen Silberhaloidkörner mit einem Durchmesser von 5—9 μ zeigen, so liegt es nahe, daß man in der Korngröße des Silberhaloids einen Faktor sieht, der die Lösung obengenannten Problems beeinflußt, ohne daß dadurch die völlige Lösung gegeben zu werden braucht.

Bei den hochempfindlichen Platten ist die Vergrößerung des Durchmessers der Silberhaloidkörner die Folge der Reifung, mit andern Worten: die Kornvergrößerung durch die Reifung steht mit der Verringerung des Schwellenwertes in unmittelbarer Verbindung.

In der graphischen Darstellung (siehe die Figur), bei der auf der Abszisse die Exposition log $E =$ log i. t. und auf der Ordinate die Schwärzung $S = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{\text{Intensität einfallendes Licht}}{\text{Intensität durchfallendes Licht}}$ abgetragen ist, wird der Anfang der photochemischen Zersetzung der grob-, bzw. der feinkörnigen Emulsion in E_1 bzw. in E_2 liegen. Die Entfernungen sind dabei so gewählt, daß sie ungefähr mit den Beobachtungen bei einer gereiften Bromsilbergelatineplatte und einer ungereiften Bromsilbergel-gelatineplatte (wie sie in optisch sensibilisiertem Zustande für die Lippmannsche Photographie gebraucht wird) zusammenfallen.

Wenn man weiter zwei Emulsionen, eine grob- und eine feinkörnige, die pro Volumeinheit gleich viel Silberhaloid enthalten, betrachtet, und wenn man sich diese in gleich dünnen Schichten auf Glasplatten ausgegossen denkt, so wird die feinkörnige Emulsion pro Volumeinheit mehr Körner enthalten müssen als die grobkörnige Emulsion.

Nennen wir den Durchmesser eines kugelförmig gedachten Silberhaloidkornes der feinen Emulsion r und denselben der groben Emulsion $n\,r$, so werden die Volumina sich verhalten wie

$$r^3 : n^3 r^3.$$

Es sind also bei der feinkörnigen Emulsion pro Volumeinheit n^3 Körner mehr als bei der groben Emulsion vorhanden.

Die Projektionsflächen der feinen und groben Körner verhalten sich wie

$$r^2 : n^2 r^2,$$

d. h. pro Einheit der Plattenoberfläche

$$n^3 r^2 : n^2 r^2.$$

Wenn man sich jetzt vorstellt, daß diese Emulsionen unendlich lange exponiert werden ($E = \infty$), so daß die Körner vollkommen zersetzt sind, und daß bei dieser photochemischen Zersetzung keine Kontraktion der Silberhaloidkörner auftritt, oder wenn die bis jetzt noch nicht untersuchte Kontraktion eventuell wirklich auftritt und dieselbe dem Durchmesser des Silberhaloidkornes proportional ist, so verhalten sich die Lichtintensitäten I_f und I_g des durchgefallenen Lichtes bei der fein- und grobkörnigen Emulsion wie

$$I_f : I_g = e^{-n^3 r^2} : e^{-n^2 r^2}$$

$$I_g = e_n \, I_f \, .$$

Die Schwärzungen S_f und S_g verhalten sich demnach wie

$$S_f : S_g = \log \frac{I_0}{I_f} : \log \frac{I_0}{I_g} = \log \frac{I_0}{I_f} : \log \frac{I_0}{e^n \, I_f} \, ,$$

und weil $n > 1$ ist, so ist

$$\log \frac{I_0}{I_f} > \log \frac{I_0}{e^n \, I_f}$$

oder

$$S_f > S_g \, .$$

Mit andern Worten: die feinkörnige Emulsion wird eine größere Schwärzung aufweisen als die grobkörnige Emulsion. Wenn in der Figur die Schwärzungsgrenzen bei $E = \infty$ G_f und G_g sind, so sieht man, daß die Schwärzungskurven K_f (bei E_2 auf der Abszisse anfangend) und K_g (bei E_1 auf der Abszisse anfangend) sich in einem Punkte schneiden müssen.

Die Erfahrung lehrt, daß die Schwärzungsgrenze bei $E = \infty$ nur asymptotisch erreicht wird, und daß die Schwärzungskurve aus zwei Teilen besteht (die mit einem Bogen, dessen konkave Seite der Abszisse zugekehrt ist, ineinander übergehen):

a) ein steiler, fast geradlinig verlaufender, kurzer Teil,

b) ein fast horizontaler langer Teil.

(Wenn der Winkel α, den der Teil a mit der Abszisse macht, sehr klein ist, so können a und b fast in einer Linie liegen.)

Die Möglichkeit des Schneidens der Kurven in dem horizontal verlaufenden Teile ist ausgeschlossen, in dem Teile a jedoch vor-

handen. Der Schnittpunkt P wird O näher liegen, je nachdem $\operatorname{tg} \alpha_g < \operatorname{tg} \alpha_f$, wenn α_g bzw. α_f die Winkel sind, welche der ungefähr gerade Teil a der Kurven K_g und K_f mit der Abszisse machen.

Wenn x die nach einer Zeit t photochemisch in Subhaloid umgewandelte Quantität Silberhaloid ist, so ist $\operatorname{tg} \alpha = \frac{dx}{dt}$ die photochemische Zersetzungsgeschwindigkeit des Silberhaloids.

Wenn nun auch der Schwellenwert des grobkörnigen Silberhaloids infolge der Reifung z. B. ca. 25000 mal kleiner ist als derselbe des feinkörnigen Silberhaloids, so braucht bei gleicher Quantität Silberhaloid an der Totaloberfläche der Körner die Zersetzungsgeschwindigkeit des grobkörnigen Silberhaloids nicht ebenfalls ungefähr 25000 mal größer als die des feinkörnigen Silberhaloids zu sein. Bis jetzt hat man niemals irgend eine Beziehung dazwischen beobachtet, was gerade die sensitometrischen Probleme so äußerst kompliziert macht.

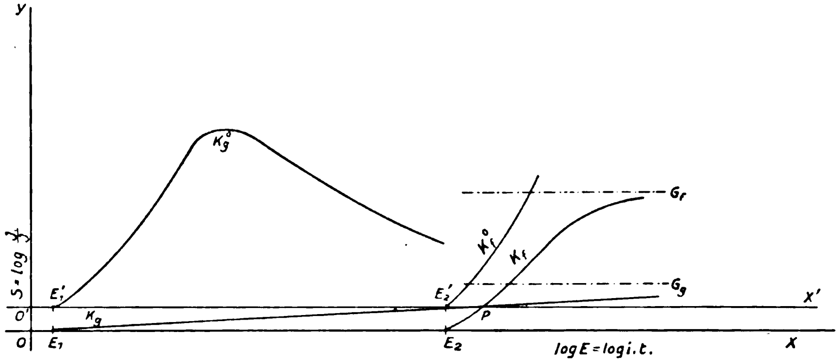
Die direkte Beobachtung lehrt, daß der sichtbare Teil der Kurve K_g erst nach einer großen Exposition in den fast horizontalen Teil b übergeht, und daß dieser Übergang in der graphischen Darstellung mehr oder weniger mit demselben der Kurve K_f zusammenfallt. (Dieser Versuch wurde mit einer hochempfindlichen Ilfordplatte und einer Lippmannplatte ausgeführt, welche beide zuvor während 10 Minuten in einer 10%igen $AgNO_3$-Lösung gebadet, 1 Stunde gewaschen und getrocknet wurden.) Die Ursache hierzu liegt in folgendem begründet: Die Silberhaloidschichten zeigen eine große Neigung unter der Oberfläche der groben Körner infolge der Diffusionshinderung des freigewordenen Halogens und der Abwesenheit eines chemischen Sensibilisators in photochemische Gleichgewichtszustände zu geraten; und ferner wird die Lichtintensität in den tieferen Schichten der groben Körner durch die Absorption des Lichtes in den photochemischen Zersetzungsprodukten an der Kornoberfläche verringert; Umstände, welchen man bei den ultra-mikroskopischen Körnern des Silberhaloidgels kaum mehr Rechnung zu tragen braucht.

Man muß also die Kurve K_g in der Figur wiedergeben in der Form einer fast ganz horizontal verlaufenden Kurve.

Denken wir uns jetzt, daß OO' in der graphischen Darstellung stark übertrieben die Schwärzung ist, welche nötig ist, um sichtbar werden zu können, mit andern Worten, daß der ganze latente

Zersetzungsprozeß unter der Abszisse $O'X'$ verlaufe. Dann wird also der Schnittpunkt P unter $O'X'$ liegen können, wenn tg α_g klein ist oder wenn E_2 relativ nahe bei O liegt. In diesem Falle beobachtet man bei der sichtbaren photochemischen Zersetzung, daß die ungereifte feinkörnige Emulsion eine höhere Lichtempfindlichkeit besitzt, als die gereifte, grobkörnige Emulsion.

Die latente photochemische Zersetzung wird durch den Entwicklungsprozeß sichtbar gemacht. Die Schwärzungskurve K_g^0, erhalten durch die Entwicklung der Kurve K_g, wird bei E_1' ($O'E_1' =$



OE_1) anfangen und den allgemeinen Typus besitzen, wie das in der Figur angegeben ist. Dahingegen kann die Schwärzungskurve K_f^0, erhalten durch die Entwicklung der Kurve K_f, erst bei E_2' ($O'E_2' = OE_2$) anfangen und denselben allgemeinen Verlauf haben, mit andern Worten, bei der latenten photochemischen Zersetzung wird die feinkörnige Emulsion eine geringere Lichtempfindlichkeit (richtiger: Entwicklungsfähigkeit) besitzen, als die grobkörnige Emulsion.

Der im Anfange erwähnte Widerspruch ist also nur ein scheinbarer und die Frage kann in der angegebenen Weise schon teilweise gelöst werden. Das sensitometrische Problem, das Verhältnis zwischen dem Schwellenwert und der photochemischen Zersetzungsgeschwindigkeit des Silberhaloids, bleibt bestehen.

Scheveningen, April 1910.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Metzger & Wittig, Leipzig.

IX. Band. Ausgegeben im Januar 1911. Heft 6.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,

a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Referate.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 6.

Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System.

Von

H. Kayser.

Seitdem das Bogenspektrum des Eisens die Normalen liefert, welche zur Bestimmung der Wellenlängen aller Spektrallinien benutzt werden, ist viel Mühe auf die genaue Messung der Eisenlinien verwendet worden. Ich selbst habe in Gemeinschaft mit Runge im Jahre 1888 eine Tabelle[1]) des Eisenspektrums herausgegeben, für welche mit Konkavgittern nach der Koinzidenzmethode die Wellenlängen aller Linien zwischen 6750 und 2230 A bestimmt wurden, welche im Bogen zwischen Stäben aus gewöhnlichem Eisen auftreten. Die benutzten Gitter waren wenig vollkommen; die Messungen bezogen sich auf einen Wert der D-Linien, den Rowland damals seinen Messungen zugrunde legte; der langwellige Teil erwies sich zu jener Zeit als nicht genügend photographierbar, wurde daher durch okulare Messung mit Spektrometer und ebenem Gitter gewonnen; meine Meßvorrichtung war recht mangelhaft, — kurz, die Messungen waren unvollkommen, auch schon weil es meine ersten spektroskopischen Messungen waren.

Als kurz darauf Rowland einen anderen Wert für die D-Linien annahm, und ich ein ausgezeichnetes Konkavgitter erhielt, habe ich, wieder in Gemeinschaft mit Runge, für eine Reihe von Linien zwischen 6593 und 2214 neue Messungen[2]) ausgeführt. Sie wurden für kürzere Wellenlängen, bis 3417, nach der Koinzidenzmethode gewonnen, für längere dagegen durch Interpolation zwischen Rowlandschen Normalen und bezogen sich auf $D_1 = 5896{,}16$.

Vielfache Benutzung dieser Zahlen und anderer Rowlandscher Normalen führten mich zu der Überzeugung, daß die Rowlandschen Messungen nicht so genau seien, wie ich und andere angenommen hatten, daß vielmehr bei einzelnen Linien ziemlich erheb-

liche individuelle Fehler vorkommen. Ich habe daher im Jahre 1901 abermals eine Liste[3]) von Eisenlinien veröffentlicht, welche von 4494 bis 2327 reicht und die individuellen Fehler bei Rowland dadurch zu verringern sucht, daß jede Linie zwischen möglichst vielen und verschiedenen Normalen interpoliert wird, und dann der Mittelwert aller Bestimmungen genommen wird.

Daß der absolute Wert, von welchem Rowland ausgegangen war, falsch sei, wurde durch die bekannte absolute Messung der Cadmiumlinien durch Michelson ersichtlich; indessen wäre dieser Fehler ohne Bedeutung für die spektroskopische Messung gewesen. Anders war es mit der Entdeckung von Fabry und Perot,[4]) daß in den Rowlandschen Messungen von rot bis ultraviolett langsame periodische Schwankungen vorkommen, die bis zu etwa 0,02 A nach beiden Seiten gehen. Sie stecken natürlich auch in meinen ausgeglichenen Tabellen.

Damit war zweifellos erwiesen, daß Rowlands Messungen überhaupt nicht brauchbar sind, wenn man eine Genauigkeit von einigen Tausendstel A erstrebt, die für alle scharfen Linien — und das ist die Mehrzahl aller Bogenlinien — mit guten Gittern sicher zu erreichen ist. Daher hat die internationale Vereinigung für Sonnenforschung beschlossen,[5]) ein neues System von Eisennormalen aufzustellen. Dabei soll von dem wahren Wert der roten Cadmiumlinie ausgegangen werden, der Normalen erster Ordnung. Durch Interferenzmethoden sollen einzelne Linien des Eisenbogenspektrums in Abständen von etwa 50 A an die Cadmiumlinie angeschlossen werden, die Normalen zweiter Ordnung. Endlich sollen durch Interpolation zwischen letzteren mit Hilfe von Gitteraufnahmen die Wellenlängen von Eisenlinien in Abständen von 5—10 A ermittelt werden, die Normalen dritter Ordnung.

Normalen zweiter Ordnung sind durch Fabry und Buisson[6]) zwischen den Grenzen 6494 und 2373 bestimmt worden; nach dem gleichen Verfahren haben Eversheim[7]) zwischen 6945 und 4282 und Pfund[8]) zwischen 6494 und 4282 gemessen. Eine Vergleichung der drei Messungsreihen zeigt, daß die Resultate leider nicht so genau sind, wie es nach den Angaben der einzelnen Beobachter über ihre wahrscheinlichen Fehler zu erwarten wäre. Die größte Differenz erreicht mehrfach den Betrag von 0,005 A, einmal sogar 0,007 A. Man wird daher nur annehmen können, daß der Mittelwert aus den drei Bestimmungen auf 0,003 A richtig ist. Immerhin ist der Fortschritt gegen Rowland sehr groß; die Ge-

nauigkeit ist um eine Dezimale weiter hinausgeschoben und damit wohl die Grenze erreicht, welche bei der Beschaffenheit der Spektrallinien für absehbare Zeit Bedeutung hat.

Es blieb nun die Aufgabe, durch Interpolation zwischen den Mittelwerten der Normalen zweiter Ordnung die Normalen dritter Ordnung zu ermitteln, zunächst natürlich nur soweit die drei unabhängigen Messungen reichen, also zwischen 6494 und 4282. Ich habe mich dieser Arbeit unterzogen und hoffe, daß gleiche Messungen auch von anderer Seite möglichst bald wiederholt werden, damit wir in den Mittelwerten solcher Messungen endlich ein zuverlässiges System von Normalen erhalten.

Ich habe nur Platten benutzt, welche mit meinem besten Konkavgitter aufgenommen worden sind. Dasselbe besitzt 20000 Linien per inch, ist 6 inch breit bei 6,5 m Krümmungsradius. Die Aufnahmen sind in der zweiten oder dritten Ordnung gemacht; aus vielen, die in den letzten 10 Jahren gemacht sind, wurden die besten ausgewählt. Die Aufnahmen sind zum kleinsten Teil von mir selbst und Prof. Konen, zum größten Teil von Prof. Eversheim und namentlich Dr. Bachem gemacht worden.

Bei der Auswahl der zu messenden Linien habe ich darauf Wert gelegt, daß die Linien möglichst scharf sind und möglichst leicht erscheinen, also stark sind. In manchen Fällen widersprechen sich diese Bedingungen, in einzelnen Teilen des Spektrums sind recht geeignete Linien überhaupt nicht vorhanden. Am ungünstigsten ist das Gebiet von 5700—5900; hier habe ich einige Linien von Nickel benutzt, die im käuflichen Eisen leicht erscheinen; ferner, oberhalb 5800 eine Reihe von Linien, die ziemlich schwach und nicht scharf sind, im Rowlandschen Verzeichnis der Sonnenlinien fehlen, und wahrscheinlich zu den Banden des Eisens oder Eisenoxyds gehören, im Bogen aber in der Regel genügend stark erscheinen. — Da ich gewöhnliches Eisen benutzt habe, mögen auch sonst noch einige Linien nicht zum Eisen selbst, sondern zu Verunreinigungen gehören.

Es standen zwei Methoden zur Messung offen: entweder konnte man zwischen je zwei benachbarten Normalen messen, diese somit als richtig betrachten; oder man konnte stets Stücke zwischen je drei oder mehr benachbarten Normalen messen, somit dieselbe Linie aus verschiedenen Normalen bestimmen und den Mittelwert nehmen. Ich habe mich für das letztere Verfahren entschieden, weil dabei auch die Fehler der Normalen zweiter Ordnung aus-

geglichen werden, und man interpolierte Werte für diese Normalen selbst erhält. Dabei zeigte sich sehr deutlich, daß die Normalen zweiter Ordnung noch Fehler besitzen, und daß die Messung bester Platten größere Genauigkeit zuläßt, als sie den Normalen zweiter Ordnung zukommt. Wurde dieselbe scharfe Linie auf verschiedenen Platten mittels derselben Normalen bestimmt, so fanden sich selten Differenzen, die einige Tausendstel überschritten, während bei Anwendung anderer Normalen öfter Differenzen bis zu 0,01 A vorkamen.

Ein Beispiel möge das zeigen. Die Linie 4654,495 wurde durch Anschluß an fünf verschiedene Normalenpaare je zweimal bestimmt.

Aus	4547	und	4678	ergab	sich	4654,493	und	,490
„	4592	„	4707	„	„	4654,493	„	,492
„	4602	„	4707	„	„	4654,494	„	,493,
dagegen aus	4647	„	4707	„	„	4654,503	„	,507
„	4647	„	4736	„	„	4654,505	„	,503.

Da durch Mittelnehmen ein gewisser Ausgleich solcher Abweichungen zustande kommt, kann ich annehmen, daß meine Normalen dritter Ordnung im allgemeinen ebenso richtig sind, wie die Normalen zweiter Ordnung.

Wie schon bemerkt, sind auf diese Weise auch die Werte für die Linien, welche Normalen zweiter Ordnung sind, durch Interpolation zwischen anderen Normalen zweiter Ordnung erhalten worden. Sie stimmen im allgemeinen mit dem Mittelwert der Interferenzmessungen befriedigend überein. In 53 von den vorhandenen 67 Fällen liegt die Differenz zwischen 0 und 0,004 A, und es ist dadurch eine schöne Bestätigung für die Genauigkeit der Interferenzmessungen gewonnen.

Aber es finden sich einige Linien, für welche das nicht gilt: zweimal kommt die Differenz 0,010 vor, einmal die Differenz 0,012 (bei 6430), und zweimal sogar 0,015 (bei Ni 5892 und Fe 5934). Den Grund dieser großen Abweichungen kann ich mir nicht erklären. Freilich handelt es sich fast durchweg um Linien aus dem gelben und roten Teil des Spektrums, in welchem die Linien überhaupt unschärfer sind und längere Expositionszeiten nötig sind, so daß sich Fehler sowohl bei der Interferenzmethode, als auch bei der Gittermethode leichter einschleichen können; allein dann sollte man erwarten, daß alle Linien in diesen Bezirken schlechter übereinstimmen und daß auch die Interferenzbeobachtungen geringere Übereinstimmung zeigen, was beides nur teilweise zutrifft. So muß die Aufklärung weiteren Messungen überlassen bleiben.

Ich habe die Messungen auf einer Maschine von Wolz ausgeführt, deren kleine Schraubenfehler ich vorher sorgfältig bestimmt habe. Die Ganghöhe der Schraube beträgt 0,3 mm, 1 Tausendstel der Revolution wurde abgelesen. Auf den Platten zweiter Ordnung entspricht nahezu 1 A einem Millimeter. — Die Platten sind stets sowohl von kurzen nach langen, wie von langen nach kurzen Wellen unter dem Fadenkreuz vorbeigeführt worden. Jede Linie ist wenigstens auf zwei, meist auf mehr Platten gemessen worden; die Mittel wurden schließlich aus 8—20 Messungen berechnet.

Ich gebe in der folgenden Tabelle meine Resultate: die erste Kolonne enthält die Mittelwerte der Wellenlängen, die zweite eine Schätzung der Intensität, wobei 1 die geringste, 10 die größte Intensität bedeütet; mit R bezeichne ich umgekehrte, mit u unscharfe Linien. Die dritte Kolonne gibt den mittleren Fehler des Mittels. Die vierte und fünfte Kolonne enthält den Wert der Linie nach dem Rowlandschen Verzeichnis der Fraunhoferschen Linien und die Abweichung gegen meine Messung. Wenn die Rowlandsche Zahl eingeklammert ist, so bedeutet das, daß Rowland sie ohne Angabe des chemischen Ursprungs führt; es kann sich in solchen Fällen um Linien von Verunreinigungen handeln. — Die folgenden drei Kolonnen endlich geben die Interferenzmessungen nach Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund.

Der Vergleich mit Rowland zeigt, daß die Differenzen gegen das internationale System von 0,16 bei 4100 mit Schwankungen bis etwa 0,21 bei 6500 steigen. Da alle Messungen, die bisher nach dem Rowlandschen System ausgeführt worden sind, an denselben Schwankungen teilnehmen, außerdem durch die individuellen Fehler der gerade benutzten Normalen gefälscht sind — abgesehen von ihren eigenen Meßfehlern —, so sieht man, daß man alle bisherigen Messungen im sichtbaren Spektrum mit einer Genauigkeit, welche ihrer eigenen völlig entspricht, durch Addition von etwa 0,18 A auf das internationale System reduzieren kann. Die umständliche Reduktion durch Multiplikation mit verschiedenen Faktoren, wie sie Hartmann berechnet, ist zwar theoretisch richtiger, praktisch aber ganz überflüssig. — Wie groß die individuellen Fehler bei Rowland sind, erkennt man an vielen Stellen aus den Differenzen. Man vergleiche z. B. die benachbarten Linien 6020, 6021, 6024, deren Differenzen 0,234, 0,195, 0,234 betragen; oder die Linien 5563, 5565, 5569 mit den Differenzen 0,216, 0,246, 0,218 usw.

Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens.

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.
4118,553	3	1	708	155			
21,807	1	1	963	156			
27,615	2	1	767	152			
32,064	6	1	235	171			
34,684	3	1	840	156	685		
37,003	3	1	156	153			
43,421	4	1	572	151			
43,873	7	1	038	165			
47,674	2	1	836	162	677		
54,506	2	1	667	161			
56,806	2	1	970	164			
70,906	2	1	068	162			
75,642	2	1	806	164			
84,894	2	1	058	164			
87,050	4	1	204	154			
87,807	4	1	943	136			
91,441	4	1	595	154	441		
91,677	1	2	843	166			
98,307	4	2	494	187			
99,099	4	1	267	168			
4202,030	5	1	198	168			
10,357	2	1	494	137			
16,185	3	1	351	166			
19,365	3	1	516	151			
22,220	3	1	382	162			
27,440	2	1	606	166			
33,610	3	1	772	162	615		
38,824	3	1	970	146			
47,437	3	1	591	154			
50,129	4	1	287	158			
50,789	5	1	945	156			
54,334	2	1	505 Cr	171			
60,484	7	1	640	156			
67,828	2	1	985	157			
71,163	6	1	325	162			
71,745	7 R	1	934	189			
71,838	2	2	045	207			
82,404	4	1	565	161	407	408	410
94,124	4	1	301	177			
99,243	5	1	410	167			
4307,872	6 R	2	907 Ca	135			
07,945	4 R	2	081	136			
15,089	4	1	262	173	089	089	092
25,763	8 R	1	939	176			
37,053	4	1	216	163			
52,740	4	1	908	168	741	741	742
58,500	2	1	670	170			
69,767	3	2	941	174			
75,930	4	1	107	177	935	934	
83,552	10 R	1	720	168			
90,950	2	1	123	173			
4404,753	8 R	1	927	174			
15,125	6 R	1	293	168			
22,562	3	1	741	179			
27,314	4	1	482	168	314	313	314

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.	
4430,618	3	1	785	167				
42,343	4	1	510	167				
47,723	4	1	892	169				
54,382	3	1	552	170				
59,120	3	1	301	181				
61,652	4	1	818	166				
66,553	4	1	727	174	554	557		
69,382	4	1	545	163				
82,163	3	1	338	175				
82,266	4	1	438	172				
89,744	3	1	911	167				
90,088	2	1	253	165				
94,571	4	1	738	167	572	571	572	
4514,192	1	1	358	166				
17,530	2	1	702	172				
25,152	3	1	314	162				
28,622	4	2	798	176		622		
31,159	3	1	327	168	155		154	
47,859	3	1	024	165	854	853		
56,127	3	1	306	179				
66,526	1	1	693	167				
74,729	1	1	899	170				
81,527	2	1	693	166				
87,135	1	1	308	173				
92,656	3	1	840	184	658	658		
98,136	2	3	303	167				
4602,004	2	2	183	179				
02,945	4	2	126	181	944	948		
11,295	3	1	469	174				
13,225	2	3	386	161				
19,295	3	3	468	173				
25,064	4	1	227	163				
32,917	3	1	100	183				
37,517	3	1	685	168				
38,019	3	1	193	174				
47,436	3	1	617	181	437	441		
54,495	3	1	672	177				
54,639	3	1	800	161				
67,457	3	2	626	169				
68,148	3	1	331	183				
73,167	3	2	347	180				
78,854	4	2	027	173	855			
83,580	2	1	745	165				
91,415	3	1	602	187				
4707,289	3	1	457	168	287	292		
07,492	1	2	(672)	180				
10,280	2	1	471	191				
20,999	1	1	179	180				
27,438	1	1	582	144				
33,592	2	1	779	187				
36,787	4	2	963	176	785	787		
41,530	2	1	718	188				
45,802	2	2	992	190				
54,049	—	1	225	176	046	049		Mn
57,576	2	1	771	195				
62,371	—	1	567	186				Mn
66,422	—	2	621	199				Mn

λ.	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.	
4772,816	2	2	007	191				
79,439	1	2	634	195				
83,436	—	2	613	177				Mn
86,811	2	2	003	192				
89,651	2	1	849	198	657	658		
98,278	2	3	453	175				
4800,653	2	2	842	189				
02,886	1	2	072	186				
07,735	1	3	900	165				
23,523	—	1	697	174	521	523		Mn
32,734	2	1	905	171				
39,546	2	1	735	189				
43,161	2	1	336	175				
45,652	1	1	843	191				
55,693	1	1	859	166				
59,754	4	1	928	174	756	758	755	
63,664	1	1	833	169				
71,333	5	1	512	179				
72,155	4	1	332	177				
78,229	4	1	407	178	226	224	223	
81,724	2	2	904	180				
82,166	2	2	336	170				
85,445	3	1	620	175				
90,771	5	1	948	177				
91,510	6	1	683	173				
4903,323	4	1	502	179	324	327	325	
10,031	2	1	198	167				
19,014	5	1	174	160	006	007	005	
20,523	7	1	685	162				
24,777	2	1	956	179				
30,348	1	1	486	138				
38,195	2	1	350	155				
38,830	3	1	997	167				
46,408	2	1	568	160				
50,140	1	2	291	151				
57,303	4	1	480	177				
57,609	5	1	785	176				
66,105	3	1	270	165	104	105		
70,506	1	1	671	165				
78,620	2	1	785	165				
82,529	3	1	682	153				
85,274	3	1	432	158				
85,569	3	1	730	161				
94,139	2	1	316	177				
5001,884	3	1	044	160	880	885	883	
05,732	3	1	896	164				
06,136	4	1	306	170				
12,070	3	2	252	182	072	074		
14,958	3	2	123	165				
22,258	2	1	414	156				
28,136	2	2	308	172				
39,264	2	1	428	164				
41,079	2	1	255	176				
41,758	2	2	936	178				
49,825	3	1	008	183	827	827		
51,640	4	1	825	185				
68,786	3	1	944	158				

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.
5074,740	3	1	932	192			
79,231	2	1	409	178			
79,751	2	1	921	170			
83,346	2	1	518	172	343	346	
90,782	2	1	954	172			
96,999	2	1	175	176			
5107,462	3	3	619	157			
07,650	3	1	823	173			
10,412	3	1	574	162	415	414	
23,729	2	1	899	170			
27,366	2	1	533	167			
31,482	3	1	642	160			
33,675	1	1	870	195			
39,268	3	1	427	159			
39,482	4	1	644	162			
42,934	2	1	111	177			
50,841	2	1	020	179			
51,915	2	2	087	172			
62,310	3u	2	449	139			
67,488	4	1	678	190	492	491	493
74,184	1	1	—				
87,928	1	1	079	151			
91,477	3	1	629	152		473	
92,362	4	1	523	161	362		
94,946	3	1	941	195			
98,717	2	1	888	171			
5202,341	2	1	516	175			
08,619	1	1	776	157			
15,193	2	1	353	160			
16,275	2	1	437	162			
17,403	2	1	552	149			
26,874	3	1	043	169			
27,185	4	1	362	177			
29,843	2	1	030	187			
32,960	5	1	122	162	958	958	956
42,495	2	1	658	163			
54,959	1	1	121	162			
59,740	1	1	(912)	172			
63,319	2	1	486	167			
66,574	4	1	738	164	568	569	
69,535	6	1	723	188			
70,354	4	2	558	204			
73,176	2	1	339	163			
73,378	2	1	558	180			
81,806	4	1	971	165			
83,635	4	1	802	167			
5302,314	3	1	480	166	316	316	
07,364	2	1	541	177			
24,197	5	2	373	176	196	196	
28,040	5	1	236	176			
28,532	4	1	{696 {747	189			
32,904	3	1	089	185			
39,947	3	1	121	174			
41,027	4	1	213	186			
53,390	2	2	571	181			
64,862	3u	1	069	207			

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.	
5365,404	2	1	596	192				
71,490	3	2	734	244	498	493		
79,583	2	2	775	192				
83,360	5	2u	578	218				
89,482	2	3u	683	201				
93,186	4	1	375	189				
5400,510	2	2	711	201				
05,778	5	1	989	211	780	780		
10,902	3	1	124	222				
15,184	4u	1	416	232				
24,050	5u	2	290	240				
29,701	5	1	911	211				
34,527	4	1	740	213	530	524	529	
45,037	2	1	259	222				
46,918	4	1	130	212				
55,439	2	1	671	232				
55,616	3	1	834	218	616	611	915	
62,964	2	1	174	210				
63,272	3	1	494	222				
66,424	2	1	609	185				
73,910	2	1	113	203				
76,294	2	1	500	206				
76,581	3	1	778	197				
87,768	2	2	959	191				
97,521	4	1	735	214				
5501,469	4	1	683	214				
06,783	4	1	000	217				
09,529	1	1	(756)	227				
25,559	2	1	765	206				
35,420	3	1	644	224	418			
43,184	2	1	414	230				
43,944	2	2	157	213				
54,878	2	1	122	244				
63,608	3	1	824	216				
65,685	3	2	931	246				
69,630	4	1	848	218	632	636		
72,858	5	1	075	217				
76,102	3	1	320	218				
86,774	7	1	991	217	770	773	770	
98,292	2	2	524	232				
5602,962	3	2	186	224				
15,667	8	1	877	210	658	662	657	
24,562	4	1	769	207				
38,289	2u	2	488	199				
48,323	2	1	(503)	180				
58,846	4	1	052	206	835	838		
62,537	3	2	744	207				
75,305	2u	2	—	—				
82,222	1u	2	427	205				Ni
92,220	2	1	—	—				
5701,561	3	1	772	211				
09,394	4	1	601	207	396			
09,584		1	775	191				Ni
15,111	3	1	308	197				
17,863	2	1	055	192				
31,774	3	3	984	210				
48,381		3	576	195				Ni

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.	
5753,142	3	1	344	202				
54,687		1	881	194				Ni
63,014	4	1	218	204	013	013		
82,156	1	3	—	—				
91,044	1	3	243	199				
5805,212		3	441	228	211			Ni
08,750	1 u	2	—	—				
17,044	1 u	3	—	—				
30,562	1 u	3	—	—				
32,783	1 u	3	—	—				
42,641	1 u	3	—	—				
46,996		3	221	225				Ni
54,420	1 u	3	—					
57,753		3	976	223	760	759		Ni
62,322	4	2	582	260				
72,897	1	3	—	—				
77,959	1	3	—	—				
83,822	2	3	028	206				
92,897	4	3	097	200	882	881		Ni
5905,661	3	3	895	234				
14,142	4 u	3	335	193				
16,241	2	3	475	234				
30,152	3 u	3	406	254				
34,668	3	3	881	213	683			
52,739	3	3	943	204	739			
56,695	2	3	923	228				
75,354	2	2	575	221				
76,800	2	2	007	207				
83,709	3	2	908	199				
84,795	4	1	040	245				
87,045	3	1	290	245				
6003,029	3	1	239	210	039			
07,953	3	1	186	233				
08,580	4	1	785	205				
13,516		1	715	199				Mn
16,666		1	861	195				Mn
20,167	4 u	1	401	234				
21,821		1	016	195				Mn
24,047	5	1	281	234				
27,062	4	1	274	212	059			
42,092	2	1	315	223				
55,992	3	1	227	235				
65,489	5	2	709	220	493	493		
78,476	3	2	710	234				
89,581	2	2	787	206				
90,229	1	2	429	200				
96,708	1	3	880	172				
6102,182	4	3	392	210				
03,192	3	1 u	400	208				
27,927	2	1	124	197				
36,628	5	1	829	201				
37,012	1	1	210	198				
37,703	5	1	915	212	700			
47,844	2	1	040	196				
51,633	3	1	834	201				
57,740	4	1	945	205				
65,387	1	2	577	190				

λ	Intens.	Fehler	Rowl.	Diff.	F. u. B.	Ev.	Pf.
6173,350	3	1	553	203			
80,230	3	1	420	190			
91,568	5	1	779	211	569	568	566
6200,330	5	1	527	197			
13,438	4	1	644	206			
15,153	3	1	360	207			
19,289	4	1	494	205			
29,251	2	2	437	186			
30,734	6	1	943	209	732	736	729
32,669	3	1	856	187			
40,666	2	1	863	197			
46,345	4	1	535	190			
52,567	5	1	773	206			
54,269	3	1	456	187			
56,377	3	1	572	195			
65,145	3	1	348	203	147		
70,245	1 u	3	442	197			
80,631	2 u	3	833	202			
97,804	3	1	007	203			
6301,528	4	1	718	190			
02,522	3	1	709	187			
15,323	2	1	517	184			
15,822	2	1	028	206			
18,031	5	1	239	208	029	028	
22,198	2	1	907	209			
35,339	5	1	554	215	343	342	
36,850	5	1	048	198			
44,164	1 u	2	371	207			
55,045	2	1	246	201			
58,693	2 u	2	898	205			
75,206	1	3	(455)	249			
76,198	1	2	(385)	187			
80,754	2	1	958	204			
93,612	6	1	820	208	612	613	609
6400,036	8	3	217	181			
08,045	3	2	233	188			
11,673	4	1	865	192			
21,354	3	1	570	216			
30,848	4	3	066	217	859	862	
62,734	2	1	965	231			
72,631	1	1	(823)	192			
81,896	2	2	(098)	202			
94,994	7		213	219	994	994	990

Anmerkungen.

1) H. Kayser u. C. Runge. Abhandl. d. Berlin. Akad. d. Wiss. 1888.

2) H. Kayser u. C. Runge. Abhandl. d. Berlin. Akad. d. Wiss. 1890.

3) H. Kayser, Annal. d. Phys. (4) **3.** 195—203. 1900.

4) Ch. Fabry et A. Perot. Ann. de chim. et de phys. (7) **25.** 98—139. 1902.

5) Trans. internat. Union for solar research **1.** 230. 1906.

6) H. Buisson et Ch. Fabry, J. de phys. (4) **7.** 169—195. 1908.
7) P. Eversheim, Ann. d. Phys. (4) **30.** 815—839. 1909.
8) A. H. Pfund, Astrophys. Journ. **28.** 197—211. 1908.

Bonn, Oktober 1910.

Eingegangen am 31. Oktober 1910.

Ostwalds Gesetz der Umwandlungsstufen und die photochemische Zersetzung der Silberhaloide.

Von

A. P. H. Trivelli.

1. Die in meinen früheren Untersuchungen angenommene komplizierte photochemische Zersetzung der Silberhaloide, bei welcher unter sukzessiver Halogenabspaltung mehrere Subhaloide gebildet werden, ist möglich, wenn das Silberhaloid selbst eine komplizierte molekulare Struktur besitzt. Für die Subhaloidtheorie ist es also von Bedeutung, hierauf hinweisende Tatsachen anführen zu können. Die Stassschen Silberhaloidmodifikationen können dabei außer Betracht bleiben, weil die mechanische Verteilung des Silberhaloids dabei eine bedeutende Rolle spielt.[1])

Die in der Chemie üblichen Formeln AgCl, AgBr und AgJ sind als die einfachsten Formeln zu betrachten, welche insoweit verteidigt werden können, daß das einwertige Halogen sich mit dem einwertigen Silber zum Silberhaloid verbindet und daß das Silberhaloid durch elektrolytische Dissoziation $Ag^{\cdot}$ und Hal' bildet.

Dies sind jedoch noch keine Belege gegen die komplizierte Struktur des Silberhaloids, weil die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, daß die Verbindung des einwertigen Halogens und des einwertigen Silbers eine bei gewöhnlicher Temperatur sehr labile Form des Silberhaloids AgHal liefert, welche durch Umwandlung in ein Polymeres sehr schnell in die stabilere Form übergeht, während dieser Prozeß in umgekehrter Reihenfolge der elektrolytischen Dissoziation vorangeht.

Die folgenden Tatsachen deuten denn auch ohne Zweifel auf die komplizierte Struktur des Silberhaloidmoleküls hin:

a) Bei 1753° wurde von Biltz und V. Meyer[2]) die Dampfdichte des Chlorsilbers auf 5,7 (in bezug auf Luft) bestimmt, während die Berechnung für das Molekulargewicht AgCl eine Dichte von

4,97 angibt. Der Dampf des Chlorsilbers ist also bei 1735° teilweise polymer.

b) H. W. Vogel[3]) hat bei Bromsilber eine Isomerie konstatiert; er unterschied blau- und violettempfindliches Bromsilber, welche sich auch beide der Reifung gegenüber verschieden verhielten.

c) Aus dem p-t-Diagramm von Bakhuis Roozeboom geht hervor, daß drei verschiedene Modifikationen (Polymorphie) des Jodsilbers bestehen, wovon nur zwei bekannt sind. Bei 146° wandelt sich das bei niedrigeren Temperaturen stabile hexagonale Jodsilber in das reguläre Jodsilber um, welche Umwandlung mit Kontraktion verbunden ist. Auch das geschmolzene Jodsilber dehnt sich beim Erkalten aus. Im allgemeinen wird eine Ausdehnung bei Erniedrigung der Temperatur durch die Bildung von polymeren Molekülen mit größerem Volumen erklärt.

2. Ostwalds Gesetz der Umwandlungsstufen sagt: „Beim Verlassen irgend eines Zustandes und dem Übergang in einen stabileren wird nicht der unter den vorhandenen Verhältnissen stabilste aufgesucht, sondern der nächstliegende, d. h. der vorübergend oder dauernd beständige, welcher von dem augenblicklichen aus mit dem geringsten Verlust von freier Energie erreicht werden kann."

Wendet man dieses Gesetz auf die photochemische Zersetzung des komplizierten Silberhaloidmoleküls an, so geht von selbst daraus hervor, daß die photochemische Zersetzung durch Subhaloide hindurch nach Silber und Halogen stattfinden wird, und daß dieses Gesetz als ein neuer Beleg gegen die Auffassung der direkten photochemischen Bildung von kolloidem Silber aus dem Silberhaloid zu betrachten ist.

3. Die Silberhaloide besitzen nur in festem Zustande die Fähigkeit, Subhaloide photochemisch zu bilden. Dies ist vom flüssigen Zustande noch unbekannt; sobald das Silberhaloid elektrolytisch gespalten ist oder als einfaches Molekül AgHal in Alkalihaloid oder Ammoniak in Lösung geht, verliert es diese Fähigkeit. Sogar eine langsame Reduktion von AgHal in Alkalihaloidlösung oder Ammoniak liefert nie ein Subhaloid, sondern immer direkt Silber als Reduktionsprodukt. Dahingegen können Lösungen des Silberhaloids in Entwicklern Subhaloide als Reduktionsprodukt liefern; fügt man jedoch dem Entwickler KBr oder NH_3 hinzu, so tritt, je nach dem Verhältnis zwischen der Konzentration des KBr oder NH_3 und demselben des Entwicklers, mehr oder weniger Silber neben dem Subhaloid auf. Die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidauflösung in

dem Entwickler läßt sich jedoch leider nicht untersuchen, weil der Entwickler das aufgelöste Silberhaloid selbst direkt reduziert.

Das durch Licht löslicher gemachte Silberhaloid hat also noch immer eine komplizierte Struktur und fällt in H_2O, KBr, NH_3 usw. in monomolekulares AgHal auseinander. Das ursprüngliche, unbelichtete, feste Silberhaloid hat also wahrscheinlich eine noch kompliziertere Struktur.

Anmerkungen.

1) K. Drucker, Zeitschr. f. Kolloidchemie 1909. (4) 216.
2) Ber. 1889. **22.** 725.
3) Handb. d. Phot. 1890. **I.** 162.

Über die Natur der Schaumschen Substanz B.

Von

A. P. H. Trivelli.

1. Nach einem ausführlichen Studium über die Solarisation und andere Umkehrungsphänomene (Herschel-, Clayden-, Villardeffekt usw.) bin ich[1]) zu dem Resultat gekommen, daß die photochemische Zersetzung der Silberhaloide auf die Stufenreaktion:

$$\text{Silberhaloid} \longrightarrow \alpha\text{-Subhaloid} \longrightarrow \beta\text{-Subhaloid} \qquad (1)$$

hinweist, worin das α-Subhaloid durch den Besitz der Keimeigenschaft entwicklungsfähig und das β-Subhaloid durch das Fehlen dieser Keimeigenschaft nicht entwicklungsfähig ist.

2. Von den vielen Versuchen, das Verhältnis zwischen der Schwärzung und der Exposition zu erklären, ist nur derjenige von K. Schaum[2]) gelungen, indem er nachwies, daß die Konzentrationskurve der Substanz C im Reaktionsschema

$$A \longrightarrow B \longrightarrow C \longrightarrow D \qquad (2)$$

bei veränderlicher Exposition mit der charakteristischen Schwärzungskurve der photographischen Platte übereinstimmt; dadurch hat er die von mir aufgestellte Hypothese der photochemischen Stufenreaktion der Silberhaloide kräftig unterstützt. In den Serien (1) und 2 stimmen ja miteinander überein:

A = Silberhaloid,
B = ?
C = α-Subhaloid,
D = β-Subhaloid.

Dabei wird meine Zersetzungsserie durch die Einschaltung einer Substanz B, über deren Natur noch nichts bekannt ist, noch erweitert.

3. Wir setzen entprechend dem Reaktionsschema (2):

a = die ganze Quantität der Substanz A (Kornoberfläche Silberhaloid),
x_1 = die veränderte Quantität der Substanz A nach einer Zeit t,
x_2 = „ „ „ „ „ B „ „ „ t,
x_3 = „ „ „ „ „ C „ „ „ t,
k_1 = die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $A \longrightarrow B$,
k_2 = „ „ „ „ $B \longrightarrow C$,
k_3 = „ „ „ „ $C \longrightarrow D$,

ferner die Anfangskonzentration der Substanz $A = a$, die der Substanzen B, C und $D = 0$. Wenn man weiter annimmt, daß das in jedem Moment photochemisch veränderte Silber(sub)haloid der noch vorhandenen Quantität Silber(sub)haloid an der Oberfläche der Körner proportional ist und daß das Silber(sub)haloid dem gewöhnlichen Absorptionsgesetz folgt und wenn man weiter das einzelne Silberhaloidkörnchen als ein homogenes System betrachtet, indem man annimmt, daß die photochemisch freiwerdende gasförmige Phase durch Diffusion und durch das Vorhandensein eines chemischen Sensibilisators augenblicklich verschwindet (was annähernd richtig ist) und daß das photochemisch gebildete Subhaloid mit dem Silberhaloid eine feste Lösung bildet, so werden die photochemischen Zersetzungsgeschwindigkeiten für A, B und C bei einer bestimmten Lichtintensität i der Reihe nach wiedergegeben durch

$$\frac{d x_1}{d t} = k_1 i (a - x_1)$$

$$\frac{d x_2}{d t} = k_2 i (x_1 - x_2)$$

$$\frac{d x_3}{d t} = k_3 i (x_2 - x_3).$$

Hieraus folgt durch Integration für die Konzentrationen C_A, C_B und C_C von A, B und C:

$$C_A = a e^{-k_1 E} \tag{3}$$

$$C_B = \frac{a k_1}{k_2 - k_1}\left(e^{-k_1 E} - e^{-k_2 E}\right) \tag{4}$$

$$C_C = a k_1 k_2 \left\{\frac{e^{-k_1 E}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} = \frac{e^{-k_2 E}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 E}}{(k_3 - k_2)(k_3 - k_1)}\right\} \tag{5}$$

worin die Exposition $E = i t$.

(5) gibt die von K. Schaum gefundene Konzentrationskurve der Substanz C, welche mit der Schwärzungskurve der photographischen Platte übereinstimmt.

(4) gibt eine Kurve, welche in der photochemischen Induktionsperiode sich nicht an die Schwärzungskurve der photographischen Platte anschließt (jedoch mit derselben ein Maximum gemein hat). Dieser Ursache wegen kann die Substanz B, wie K. Schaum mit Recht in seiner schon obenerwähnten Untersuchung bemerkt, nicht mit dem entwicklungsfähigen α-Subhaloid identifiziert werden.

4. Die Annahme der Substanz B ist meiner Ansicht nach durch die folgenden Erwägungen motiviert:

a) Die meisten Fälle der photochemischen Induktion sind auf einfache, chemische Ursachen zurückzuführen, so daß man noch nicht das Bestehen einer besonderen Induktion anzunehmen braucht.

b) Die Substanz B erklärt, warum eine unter ihrem Schwellenwert belichtete photographische Platte eine geringe Erhöhung der Lichtempfindlichkeit (Photosensibilisation) zeigt.

c) Die Substanz B erklärt, warum eine im Dunkeln aufbewahrte hochempfindliche photographische Platte, welche sich langsam zersetzt, eine Lichtempfindlichkeitserhöhung zeigt (Autosensibilisation).

5. Es liegt nahe, anzunehmen, daß die Substanz B sich als ein Subhaloid, das noch halogenreicher ist als das α-Subhaloid, kennzeichnet. In einer Untersuchung über die Photochemie der Silber(sub)haloide habe ich[3]) schon meine negativen Resultate bei Versuchen, auch nur die geringste Andeutung des Bestehens eines solchen Subhaloids aufzuspüren, erwähnt.

Es bleibt also nur folgende Annahme übrig: In der Substanz B ein Silberhaloid mit andern Eigenschaften, als sie das ursprüngliche Silberhaloid aufweist, zu sehen. Dann ist die Frage, ob das Silberhaloid tatsächlich durch die Belichtung, die noch ohne Zersetzung verläuft, eine nachweisbare Veränderung erleidet.

6. Nach der Entwicklungstheorie von W. Ostwald,[4]) K. Schaum und W. Braun,[5]) welche von W. Scheffer[6]) mikroskopisch be-

stätigt wurde, verläuft der chemische Entwicklungsprozeß in drei Phasen:

a) das Silberhaloid löst sich in dem Entwickler auf;

b) das gelöste Silberhaloid wird durch den Entwickler reduziert;

c) die Reduktionsprodukte schlagen sich auf den photochemisch gebildeten Keimen nieder.

Hieraus geht schon sofort hervor, daß der Keim (α-Subhaloid) eine geringere Löslichkeit als das Silberhaloid besitzen muß und E. Englisch[7]) ist es auch wirklich gelungen, nachzuweisen, daß das Silberhaloid in einem schon weit vorgerückten Belichtungsstadium, wobei also die Oberfläche des Silberhaloidkornes größtenteils mit Subhaloid überdeckt ist, solch eine bedeutende Verringerung der Auflösungsgeschwindigkeit in Ammoniak zeigt, daß man in dieser Weise sogar Bilder „entwickeln“ kann. Man kann also sagen, daß die Lösungsgeschwindigkeit des Silberhaloids mit zunehmender Belichtungszeit durch Verringerung der Oberfläche des nicht zersetzten Silberhaloids der Körner verringert wird.

7. Bei einer „physikalischen“ Entwicklung, wobei gelöstes Silbersalz in dem Entwickler enthalten ist, also das noch nicht zersetzte Silberhaloid der photographischen Platte keine Rolle spielt, erscheint das Bild einer belichteten Platte fast gleichzeitig an allen Stellen. Bei einer „chemischen“ Entwicklung, wobei das nicht zersetzte Silberhaloid die Nährsubstanz für den Entwicklungsvorgang darstellt, ist dies jedoch ganz anders. Dabei fangen die stärker belichteten Stellen immer eher zu entwickeln an als die schwächer belichteten. Es ist auch ein in der Praxis der Entwicklung der belichteten photographischen Platte allgemein bekanntes Phänomen, daß die am schwächsten belichteten Stellen zuletzt zu entwickeln anfangen. Belichtet man eine Platte unter einem Chapman-Jonesschen Sensitometer in normaler Weise und entwickelt sie kurz bis die Felder 1 bis 5 erscheinen, so sind sogar unter dem Mikroskrop in den Feldern 15 und höher keine Spuren von Entwicklungskörnern nachzuweisen, während bei einem vergleichenden Versuche mit fortgesetzter Entwicklung noch eine kräftige Entwicklungsfähigkeit im Felde 15 zu beobachten ist.

Beim Maximum der Schwärzungskurve sind die Unterschiede im Anfange der Entwicklung so gering, daß sie außerhalb zuverlässiger Beobachtungsmöglichkeit liegen. Es ist nicht tunlich, die Zeit, welche für den Anfang der Entwicklung bei den verschieden belichteten Teilen einer photographischen Platte erforder-

lich ist, zahlenmäßig auszudrücken, weil die Bestimmung des Anfanges der sichtbaren Entwicklung durch einen psychischen Effekt, demzufolge man oft beim roten Licht auf der Platte einen Anfang der Schwärzung zu sehen glaubt, der sich später als nicht bestehend erweist, sehr unzuverlässig ist. Das Einzige, was man mit Bestimmtheit konstatieren kann, ist, daß die Entwicklungskörner bei den weniger belichteten Stellen immer später auftreten und daß beim Maximum der Schwärzungskurve diese Zeit der späteren Erscheinung so gering wird, daß man sie nicht mehr bemerken kann. Also mit andern Worten: die Kurve der Zeiten, wonach die Entwicklungskörner bei den verschieden belichteten Teilen einer photographischen Platte auftreten, verläuft ungefähr parallel mit der Schwärzungskurve und geht auch in ein Maximum über.

S. E. Sheppard und C. E. K. Mees[8]) teilen ebenfalls in ihrer vorzüglichen Arbeit: „Über die chemische Dynamik der Entwicklung" mit, „daß unter sonst gleichen Verhältnissen das Korn, das die meiste Belichtung enthält, am reaktionsfähigsten ist, und daß da die Entwicklung beginnt."

8. Wie kompliziert der „chemische" Entwicklungsprozeß auch sein möge, man darf doch vor dem Anfange der Entwicklung die Entwicklungsgeschwindigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit des Silberhaloids proportional setzen, weil die Komplikationen in der Entwicklungsreaktion erst bei weiterer Entwicklung merkbar auftreten. Nennen wir die Oberfläche des noch nicht zersetzten Silberhaloids auf den Körnern O, so ist die Lösungsgeschwindigkeit s des Silberhaloids per Volumeneinheit an der Oberfläche der Emulsion am allgemeinsten wiedergegeben durch die Formel

$$s = n\,O,$$

worin n einen komplizierten Faktor vorstellt.

Wenn nun das ursprüngliche Silberhaloid die Nährsubstanz für den Entwicklungsprozeß ist, so ist nach (3)

$$s = n \cdot a\,e^{-k_1 E},$$

d. h. die Lösungsgeschwindigkeit beim Anfange des Entwicklungsprozesses wird desto kleiner je größer E wird, oder mit andern Worten, die stärker belichteten Stellen der photographischen Platte werden später zu entwickeln anfangen als die schwächer belichteten Stellen. Dies ist mit der unter 7 angeführten Beobachtung nicht

in Übereinstimmung, also ist das ursprüngliche Silberhaloid auch nicht die Nährsubstanz für den chemischen Entwicklungsprozeß.

Wenn das durch die Belichtung in seinen Eigenschaften veränderte Silberhaloid, die Substanz B, die Nährsubstanz ist, so ist nach (4)

$$s = n \frac{a k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 E} - e^{-k_2 E}),$$

d. h. die Auflösungsgeschwindigkeit beim Anfange des Entwicklungsprozesses wird desto größer, je größer E wird, oder mit andern Worten, die stärker belichteten Stellen der photographischen Platte werden eher zu entwickeln anfangen, als die schwächer belichteten Stellen, bis ein Maximum erreicht wird. Dieses ist, soweit die Genauigkeit der Beobachtung es zuläßt, mit der in 7 angeführten Untersuchung in Übereinstimmung.

Nach dieser Untersuchung hat man also in der Schaumschen Substanz B ein Silberhaloid zu sehen, welches größere Löslichkeit als das unbelichtete Silberhaloid besitzt.

9. Der Schwellenwert W der photographischen Platte wird also gegeben durch

$$W = W_A + W_B,$$

worin W_A der Schwellenwert des Silberhaloids A und W_B der Schwellenwert des Silberhaloids B ist. Es scheint mir, daß dieses Resultat sensitometrische Bedeutung besitzt.

10. Die Übereinstimmung der Serien (1) und (2) muß demzufolge geändert werden:

B = Silberhaloid,
C = α-Subhaloid,
D = β-Subhaloid,

so daß ich bei allen von mir aufgestellten photochemischen Zersetzungsserien nicht von dem ursprünglichen Silberhaloid, von der Substanz A des Schaumschen Reaktionsschemas, sondern, wie sich gezeigt hat, von der Substanz B ausgegangen bin.

Anmerkungen.

1) Königl. Akademie der Wissensch. 1908. 773. — Zeitschr. f. wiss. Phot. 1908. VI. 197, 237 und 273.

2) Zeitschr. f. Elektrochemie. 1908. 483.

3) Königl. Akademie d. Wissensch. 1909. 707. — Zeitschr. f. wiss. Phot. 1910. **VIII.** 113.

4) W. Ostwalds Lehrb. d. allgem. Chemie. 1893. **2.** 1078.

5) Phot. Mitt. 1902; 229. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1902. 476.

6) Phot. Rundschau 1908. 125.

7) Diese Zeitschr. 1905. **II.** 416.

8) Diese Zeitschr. 1905. **III.** 362.

Scheveningen, April 1910.

Satzanastigmate aus drei miteinander verkitteten Linsen.
Erwiderung an Herrn W. Zschokke.

Von

Oskar Heimstädt.

In der Doppelnummer 7 und 8 des VIII. Bandes dieser Zeitschrift erhebt Herr Walter Zschokke einige Einwendungen gegen meine obengenannte Arbeit, die in Heft 3 dieses Bandes abgedruckt ist. Ich bemerke dazu folgendes:

Nach landläufigen Begriffen bilden die Satzanastigmate eine höhere Klasse von photographischen Objektiven als gewöhnliche Anastigmate, zu welchen auch das Objektiv „Dagor" gehört. Wandelt man durch konstruktive Maßnahmen irgend welcher Art einen gewöhnlichen Anastigmaten in ein Objektiv um, das auf die Bezeichnung „Satzanastigmat" Anspruch machen kann, so ist man berechtigt, von einer Verbesserung zu sprechen. Nur in diesem Sinne habe ich das Wort gebraucht. Die andere Auslegung erfolgte wohl nur in einer Absicht, die mit der Schlußbemerkung der Erwiderung Zchokkes, keine Polemik eröffnen zu wollen, gar seltsam kontrastiert.

Ein direkter Vergleich der beiden Kurven, welche die astigmatischen Fehlerreste der beiden fraglichen Objektive darstellen, ist unstatthaft. Ich habe in meiner Arbeit ausdrücklich bemerkt, daß die Ordinaten der Kurven Ib—IVb die Größe der bildseitigen Neigungswinkel angeben, wohingegen in der graphischen Darstellung Zschokkes offensichtlich die objektseitigén Bildwinkel eingetragen sind. Es würde das mit I bezeichnete Objektiv, das Neukombinar, beim direkten Vergleich beider Fehlerkurven zu kurz kommen.

Noch ein anderer Umstand muß bei diesem Vergleich berücksichtigt werden. Die Fehlerreste des Dagor treten innerhalb des brauchbaren Bildfeldes als astigmatische Differenzen, bei dem Neukombinar aber als reine Bildwölbung auf. Dieses muß insofern als Vorteil bezeichnet werden, als es dadurch möglich ist, jeden Punkt des Bildfeldes scharf einzustellen, worauf ich bereits hingewiesen habe. Ferner tritt bei größeren Neigungswinkeln die Kurve der Meridionalstrahlen ebenso wie die Kurve der Sagittalstrahlen hinter die Bildebene. Das aber bedeutet eine Vergrößerung des nutzbaren Bildwinkels. So z. B. deckt das Neukombinar F. 6,8 120 mm schon bei ganz geöffneter Blende das Format 13 × 18 cm in brauchbarer Weise. Man ersieht daraus, daß das Objektiv I auch als Doppelobjektiv den Vergleich mit dem Dagor auf keinen Fall zu scheuen hat, da es eine Reihe ihm eigentümlicher Vorzüge aufweist, welche die bessere Ebnung des Dagor voll aufwiegen.

Daß das Objektiv Dagor noch weiterer Verbesserung fähig sei, soll zugegeben werden. Es müßte aber dabei das Konstruktionsprinzip verwendet werden, welches bei den Satzanastigmaten aus drei verkitteten Linsen bereits benützt wurde, und das darin besteht, die Brechungsexponentendifferenz an der sammelnden Kittfläche möglichst groß, die an der zerstreuenden aber so klein zu machen, als es überhaupt mit Rücksicht auf die sphärischen Fehlerreste tunlich ist. Die Vorteile, die daraus erfließen, sind erhöhte Gebrauchsfähigkeit der Einzellinsen und Umwandlung der astigmatischen Differenzen als Zwischenfehler in reine Bildwölbung als Zwischenfehler. Die Vermutung liegt nahe, daß bei der nach Zschokkes Behauptung erfolgten Verbesserung des Dagor dieses Konstruktionsprinzip benützt wurde. Zschokke hätte sonst keinen Grund, sich hinter das Konstruktionsgeheimnis zu verschanzen, zumal einer neugierigen und genügend hartnäckigen Konkurrenz dieses Geheimnis zum Katalogpreis zur Verfügung steht. Oder wird seine Wahrung so weit getrieben, daß Objektive der verbesserten Art gar nicht zur Ausgabe gelangen?

In einem Punkte hat Zschokke recht. Der Satz: „Nur wenn eine Glaslinse so eingeführt wird, daß eine sammelnde Kittfläche entsteht, deren Krümmung stärker ist als die Krümmung der beiden äußeren an Luft grenzenden Flächen, scheint eine restlose Beseitigung der Koma wenigstens mit den heute zur Verfügung stehenden Gläsern nicht möglich zu sein" — könnte als unexakt bezeichnet werden. Exakter müßte es heißen: „deren Krümmung erheblich stärker

ist". — Die Protarlinse, deren sammelnde, der Blende ihre hohle Seite zuwendende Kittfläche nur wenig tiefer ist als die äußeren Flächen, kommt, da sie vollständig komafrei ist, nicht in Betracht. Dagegen muß ich diesen Satz in der eingeschränkten Form in bezug auf die Pantarlinsen aufrecht erhalten. Es wäre für mich natürlich ein Gewinn, wenn Zschokke mir Gelegenheit geben würde, diese Ansicht als irrig erkennen und korrigieren zu können.

Herr Zschokke behauptet noch, meine Ausführungen wären zum Teil „falsch". Diese Bezeichnung ist wohl nur unglücklich gewählt. Zschokke wollte sagen, daß manche meiner Anschauungen mit den seinigen nicht übereinstimmten. Das ist bedauerlich genug, deswegen müssen aber meine Ansichten nicht unbedingt „falsch" sein.

(Eingegangen am 18. August 1910.)

Die Symphanometrie in der Parallaxaufnahme.

Von

P. H. Eijkman, Scheveningen.

Vortrag gehalten auf dem Congrès International de Photographie, 1—6 août 1910, Bruxelles.

Mit 3 Figuren.

Zunächst will ich Ihre Aufmerksamkeit auf einige Erscheinungen richten, welche denjenigen, die praktisch auf dem Gebiete der Parallax-Photographie tätig waren, sehr wohl bekannt sind; da aber die Zahl der Praktiker sehr klein ist, handelt es sich noch um wenig bekannte Tatsachen.

Derjenige, der damit vertraut ist, wie eine Parallaxaufnahme zusammengesetzt wird, versteht sofort, daß, wenn man das Raster um eine halbe Liniendistanz seitlich verschiebt, man statt eines normalen Bildes ein pseudostereoskopisches Relief bekommt.

Wenn man nun das Raster auf der Platte anbringen will, kommt es vor, daß die Striche des Rasters nicht genau parallel gehen mit den schmalen Streifen, aus denen das Doppelbild der photographischen Platte besteht. Sofort erscheinen deutlich sichtbare, fast horizontale Zonen, welche in großer Anzahl die ganze Höhe der Platte einnehmen. Je schiefer das Raster liegt, desto schmäler sind die Zonen und je größer ist ihre Anzahl. Durch folgende Überlegung kann man diese eigentümliche Erscheinung deuten: Nimmt man an, daß an dem Unterrand das Raster die Platte in richtiger Weise deckt, dann bekommt man da die

richtige Stereoskopie; dasselbe wird auch der Fall sein an der höheren Stelle, wo jedesmal das Raster um eine ganze Strichweite verschoben ist. Genau zwischen zwei solchen Stellen ist aber Pseudostereoskopie. So bekommt man horizontale Bänder abwechselnd von Ortho- und Pseudo-Stereoskopie.

Eine zweite eigenartige Erscheinung hat man, wenn man bei dem Zusammenbringen nicht die richtige Distanz zwischen Raster und Platte beibehält; man sieht in diesem Falle vertikale Bänder entstehen von abwechselnder Ortho- und Pseudo-Stereoskopie. In diesem Falle sind nämlich die Bildstreifen zu eng aneinander (resp. zu weit auseinander), so daß ihre Distanz nicht mehr zu der Distanz der Striche des Rasters paßt. Wenn es an einer bestimmten Stelle in einer vertikalen Linie klappt, sieht man das Bild richtig, an einer andern Stelle aber haben Plattenstreifen und Raster sich gegenseitig verschoben, und man sieht das Bild pseudo-stereoskopisch; dies wiederholt sich auf bestimmte Abstände. Betrachtet man die Parallaxaufnahme von hinten, so bekommt man dasselbe; denn jetzt sind die Bildstreifen zu breit geworden für das Raster.

Jetzt will ich zu meinem eigentlichen Gegenstande kommen, zu der Parallaxaufnahme mit mathematischer Rekonstruktion der ursprünglichen Verhältnisse, wobei der aufgenommene Körper in normaler Größe und in der ursprünglichen Distanz wiedererscheint. Dies geschieht bei den üblichen Parallaxaufnahmen nicht; im Gegenteil, man bekommt eine Verkleinerung zu Gesicht und diese nicht einmal mit richtigen Maßverhältnissen. Meine Aufnahme hat einen besonderen Zweck, da namentlich mit Röntgenstrahlen diese Methode die einzig mögliche scheint, um eine stereoskopische Aufnahme gleichzeitig zu machen, was für die Bewegungsaufnahme mit Röntgenstrahlen eigentlich unentbehrlich ist. So bin ich auf meinem eigentlichen Gebiete angelangt, und bevor ich die Versuche mit Röntgenstrahlen selbst anstelle, habe ich angefangen einige Vorstudien mit gewöhnlicher Photographie zu machen, wobei die Hilfe meines Freundes Trivelli, der sich besonders in diese Technik eingearbeitet hat, besonders zu schätzen war. Wie ich die orthomorphen stereoskopischen Aufnahmen besonders mit Röntgenstrahlen mir denke, habe ich schon früher[1]) ausführlich auseinandergesetzt; für jetzt will

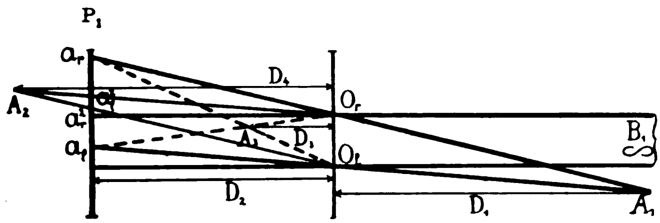
[1]) P. H. Eijkman, Stereoröntgenographie; Neue Anwendungen der Stereoskopie. Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen, Bd. XIII.

P. H. Eijkman, La radiographie stéréoscopique; Quelques nouvelles applications de la stéréoscopie. Annales d'Electrobiologie et de Radiologie août et septembre 1909.

ich mich darum auf die direkten Kameraaufnahmen der Parallaxe beschränken, wobei ich etwas über Pseudo-Stereoskopie vorausschicke.

Wenn man nach dem Ivesschen Verfahren mit der großen Linse eine Aufnahme macht, bekommt man eine Pseudo-Stereoskopie und diese kann man dadurch beseitigen, daß man das Raster um eine halbe Streifenbreite seitlich verschiebt. Ich nehme hierbei an, daß bei der Aufnahme nur von einer großen Linse und nicht von umkehrenden Prismen Gebrauch gemacht ist.

Die große Linse wirkt hier zu gleicher Zeit als Prisma, und auch bei den jetzt üblichen Parallaxen, welche künstlich aus zwei Einzelaufnahmen zusammengesetzt sind, hat man auch meistens eine Prismenwirkung imitiert, dadurch, daß man die Bilder zu viel zu-



Figur 1.

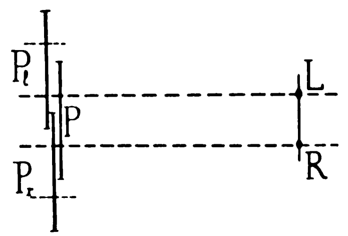
sammengeschoben hat. In all diesen Fällen kommt durch Rasterverschiebung die Pseudo-Stereoskopie zustande oder wird bezw. beseitigt. Auch bei einer gewöhnlichen stereoskopischen Aufnahme mit zwei Objektiven kommt bekanntlich Pseudo-Stereoskopie zustande, wenn man bas Bild mit prismatischen Gläsern besichtigt. Tut man es mit Konvexgläsern, wie die mathematische Rekonstruktion es verlangt, dann wird es kaum möglich, die Pseudo-Stereoskopie zu sehen, vor allem, wenn es sich um nahe Gegenstände handelt und dafür ist ein bestimmter Grund.

Denken wir uns in Figur 1 die Aufnahmeobjektive in O_l und O_r welche entsprechend der Augenbasis um 65 cm voneinander entfernt sind, und die photographische Platte in P_1. Ein Punkt B_1 auf unendliche Ferne wird seine Bilder in b_l und b_r geben, welche auch eine Entfernung von 65 cm haben. Wenn man an der Stelle der Objektive die Augen in O_l und O_r setzt, wird dieser Fernpunkt auch in unendlicher Ferne wieder gesehen. Man hat aber etwas ganz anderes, wenn man einen näheren Gegenstand betrachtet, z. B. A_1. Die Bilder a_l und a_r rücken dann mehr als 65 cm und die Augenachsen

müssen divergieren, was im Allgemeinen sich mit dem Begriff des stereoskopischen Sehens schlecht verträgt. Wollte man durch Verschieben des Rasters die Bilder für die Augen wechseln, dann bekäme man doch noch nicht die richtige Stereoskopie, denn der Bildpunkt entstünde in A_3 und die Entfernung D_3 von der Augenbasis ist eine ganz andere, wie diejenige D_1 der ursprünglichen Aufnahme.

Eine orthomorphe Parallaxaufnahme ist in dieser Weise unmöglich. Man kann sich aber auf verschiedene Weisen helfen.

Wünscht man die beiden Aufnahmen nicht gleichzeitig, sondern nacheinander zu machen, so kann man das mit einer gewöhnlichen Kamera tun. Da das Bild später auf ungefähr 30 bis 60 cm Entfernung besehen werden muß, wählt man ein Objektiv von un-



Figur 2.

gefähr 30 cm Brennweite; wenn es sich um die Aufnahme weit entfernter Gegenstände handelt, kann die Brennweite bis auf 50 cm gehen. Das Objektiv und die Platte müssen beide seitwärts geschoben werden können, wie Figur 2 andeutet. Beabsichtigt man die richtige Aufnahme auf Platte P mit dem Objektiv in L und R auszuführen, so macht man die Aufnahmen mit dem Objektiv in L, d. h. $\frac{65 \text{ mm}}{2}$ von der Mittellinie entfernt, wobei die Platte in P_l, d. h. 65 mm gegen die Mitte verschoben ist. Bei der Aufnahme aus R, schiebt man die Platte $2 \times 65 = 130$ mm nach rechts.

Es ist einleuchtend, daß durch diese Verschiebung (Figur 1) der Punkt a_r in $a^2{}_r$ kommt und a_l in $a^2{}_l$, so daß der Punkt in A erscheint in der richtigen Distanz, da $D_4 = D_1$.

Dasselbe geschieht mit allen anderen Punkten; so bekommt man ein virtuelles Stereobild, welches eine mathematische Rekonstruktion des ursprünglichen Gegenstandes darstellt, d. h. nachdem man von der erhaltenen Negativplatte ein Positiv anfertigt und da-

vor das Linienraster anbringt. Ist die Kamera nur eingerichtet für Linsenverschiebung und nicht für Kassettenverschiebung, dann kann man auch analog der Methode, welche im Anfang mit Röntgenstrahlen angewandt wurde, die Platte stehen lassen und das Objekt verschieben. Theoretisch wäre das ganz richtig; da aber bei der Verschiebung des Objektes wahrscheinlich die Schatten auch verändert werden, ist diese Methode nicht zu empfehlen.

Eine zweite Methode besteht darin, daß man die Objektive mit Umkehrungsprismen versieht, nur bekommt man nicht das ursprüngliche Bild, sondern das Spiegelbild, aber in genauer Größe und Distanz. Dies kann man natürlich umgehen, dadurch, daß man den Gegenstand durch einen Spiegel aufnimmt.

Eine dritte Methode habe ich ausgeführt, indem wir (Figur 2) die Platte in P stehen ließen, aber das Bild von der einen Hauptachse auf die andere, durch zwei Parallelspiegel, welche eine Seitenverschiebung von 65 mm bewirkten, verschoben. Die beiden Aufnahmen wurden nicht gleichzeitig aufgenommen; dies würde aber durch ein zweites Spiegelpaar bewerkstelligt werden können.

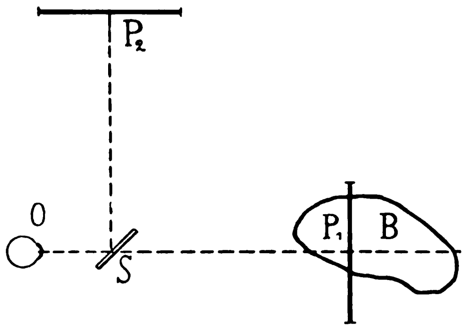
Man muß sich genau merken, wie groß die Distanz zwischen Platte uud dem hinteren Knotenpunkt des Objektives war, denn bei der Besichtigung müssen die Augen in derselben Entfernung gehalten werden. Am besten ist es, wenn man bei der Besichtigung die Eindrücke der Außenwelt ganz ausschließt und von Pappe einen Köcher macht, welcher innen ganz schwarz ist; an das eine Ende kommt die Parallaxplatte, an die andere Seite kommen die Augen. Die Länge muß natürlich genau der Aufnahmedistanz entsprechen. Ist alles richtig gemacht, dann sieht man das Stereobild in der richtigen Größe und Entfernung erscheinen.

Früher habe ich von mir gefundene Methoden beschrieben, nach denen man einem Stereobild die richtigen Maße entnehmen (Symphanometrie) und selbst danach in Wachs u. dgl. eine Abbildung in natürlicher Größe ausführen kann (Symphanoplastik). Diese Methode bezieht sich auch auf Parallaxaufnahmen und ist sehr einfach. In Figur 3 sei P_1 die Parallaxplatte und O die beiden Augen, welche das virtuelle Stereobild in wahrer Größe in B rekonstruiert sehen. Dasselbe geschieht auch, wenn man einen Spiegel in S auf 45° aufstellt und die Platte in P_2 so, daß $SP_1 = SP_2$. (Wir sehen davon ab, daß nicht das Bild selbst jetzt, sondern das Spiegelbild erscheint.)

Nimmt man den Spiegel halbdurchscheinend, dann kann man in jede Richtung in *B* einen Maßstab stecken und so direkt die Masse des virtuellen Bildes erhalten, welche denselben des ursprünglichen Objektes ähnlich sind.

Bringt man in *B* eine plastische Masse, so kann man das Bild *B* sofort abformen.

Wie schon gesagt, ich möchte gerne Parallaxaufnahmen mit Röntgenstrahlen fertigen; verschiedene Schwierigkeiten stehen dem aber im Wege. Um die Sache vorzubereiten, habe ich eine Aufnahme eines skelettierten Brustkorbes gemacht. Dieselbe zeigt das



Figur 3.

Objekt in richtiger Größe, in richtiger Entfernung, d. h. hinter der Platte. Ich habe dabei das gewöhnliche Raster gebraucht (40 Linien auf 1 cm). Dies wirkt ästhetisch sehr schön, wird aber für Röntgenstrahlen wohl zu fein sein.

Ich zeige dasselbe Bild, aufgenommen mit 5 mal stärkerem Raster, als 8 Linien auf 1 cm. Es wirkt zwar nicht so schön, doch könnte es für wissenschaftliche Zwecke genügen, um die Lage verschiedener Teile mit vollkommener Sicherheit festzustellen, und darauf kommt es eben an. Ich wäre schon froh, wenn ich dieses Resultat mit Röntgenstrahlen erreicht hätte. Hoffen wir, daß es uns in nächster Zukunft gelingen wird.

Referate.

Bücherbesprechungen.

International catalogue of scientific literature. Seventh annual issue. C. Physics, 504 pp. London 1909. M. 24.—,

Es hat dem großartigen internationalen Unternehmen einer alle Naturwissenschaften, Mathematik und Astronomie umfassenden, jährlich erscheinenden, einheitlichen Bibliographie nicht an Gegnern und nicht an Skeptikern gefehlt; ja man kann wohl sagen, daß eine gewisse Teilnahmlosigkeit des größeren Publikums sogar die Existenz des Kataloges ernstlich bedroht hat. Wenn nun auch diese Gefahr durch das neue internationale Abkommen dieses Jahres glücklich und hoffentlich für absehbare Zeiten abgewendet ist, so dürfen doch die Freunde des großen Werkes nicht erlahmen in ihrem Streben, dem Katalog eine immer ausgebreitetere Teilnahme zu gewinnen und immer größere wissenschaftliche Kreise zur aktiven Mitarbeit aufzufordern. Das Erscheinen des siebenten Bandes bietet dem Referenten dazu willkommene Gelegenheit. Man weiß, daß jeder Band des Intern. Catal. in ein nach Autoren geordnetes, Vollständigkeit erstrebendes Register der in einem gewissen Zeitraum Arbeiten und Bücher eines jeden Gebietes und in einen sachlichen Katalog zerfällt, in welchem die verschiedenen Arbeiten nach einem ingeniösen System von Bezifferung so geordnet sind, daß man ohne Zeitverlust alle Arbeiten finden kann, die einen bestimmten Gegenstand, z. B. Photochemie oder Spektroskopie betreffen. Es liegt auf der Hand, welchen Nutzen eine derartige, mit bibliothekarischer Akribie durchgeführte und von einem ganzen Stabe von Fachleuten gesammelte Bibliographie für jeden hat, der literarisch oder wissenschaftlich tätig ist. Es ist ebenso einleuchtend, welche Schwierigkeiten bei der Ausführung zu überwinden sind. Es gilt nicht nur, die Titel aller Arbeiten, die auf der ganzen Welt erscheinen, in absolut zuverlässiger Weise zu sammeln, es müssen vielmehr sämtliche Arbeiten durchgelesen, oder wenigstens durchgesehen werden. Bloße Zeitungsartikel ohne neuen Inhalt gehören nicht in den Katalog, auch nicht etwa populäre Darstellungen aus Jugendzeitschriften. Die Grenze ist freilich schwer zu ziehen und es erfordert besonderen Takt seitens der Mitarbeiter, um unnützen Ballast aus den ohnehin von Jahr zu Jahr anschwellenden Bänden fernzuhalten. Dann kommt die schwierige Arbeit des sachlichen Registrierens. So manche Arbeit enthält ganz andere Dinge, als ihr Titel vermuten läßt, und viele Publikationen können an zehn und mehr Stellen des Kataloges untergebracht werden. In allen Fällen das richtige zu treffen, ist oft schlechterdings nicht möglich. Man wird aber finden, daß es der Leitung des Kataloges bei dem neuen Bande C ebenso wie bei den früheren Bänden über Erwarten gut gelungen ist, die Mehrzahl der Arbeiten zu klassifizieren. Ich muß mir versagen, dies im einzelnen zu belegen. Die Autoren selbst würden indes dem Katalog einen Dienst erweisen und die Richtigkeit der Rubrizierung ihrer Arbeit sicher-

stellen, wenn sie jede neue Publikation nach dem System des Kataloges beziffern und Titel und Bezifferung dem deutschen Bureau der internationalen Bibliographie[1]) mitteilen wollten. Eine solche Anzeige würde zugleich den Vorteil haben, die Titel schneller zum Druck zu bringen, und die Vollständigkeit des Kataloges zu fördern, der sich ja auch die beste Redaktion nur asymptotisch nähern kann. Zu dem Wunsche um aktive Förderung des zugleich als gemeinsames Friedenswerk von 32 Ländern und Nationen hervorragenden und sympathischen Unternehmens füge ich die Empfehlung, den neuen Band zu Rate zu ziehen. Man wird finden, daß er, wie seine Vorgänger, nicht im Stiche läßt.

Konen.

Kongreß.

Vierte Konferenz der „International Union for Cooperation in Solar Research".

Die vierte Konferenz der „Solar Union" (erste St. Louis 1904, zweite Oxford 1905, dritte Paris 1907) fand in der Zeit vom 28. August bis 4. September unter lebhafter Beteiligung in Pasadena (Californien) statt. Eine größere Anzahl von Astronomen und Physikern vereinigten sich bereits am 17. August in Boston und nahmen an der elften Versammlung der „Astronomical and Astrophysical Society of Amerika" teil, welche ihre Sitzungen diesmal in den Räumen des Harvard Observatoriums (Direktor E. C. Pickering) abhielt. Von den 37 Vorträgen, welche gehalten wurden, seien die folgenden als von speziellem physikalischen Interesse genannt:

F. W. Very, On the need of adjustment of the data of terrestrial meteorology and of solar radiation, and on the „best" value of the „solar constant".

Derselbe: An independent method of determining the extratelluric solar radiation.

Derselbe: The outer radiant layer of the earth's atmosphere.

Derselbe: Some improvements in measures of intensity of spectral lines.

E. E. Banard, On the motion of the particles in the tail of Halley's comet on June 6, 1910.

D. P. Todd, On the steadiness of a balloon basket and the use of astronomical Instruments therein.

J. Stebbins, Some results with a selenium photometer.

F. Schlesinger, The rotation of the sun for different substances in the reversing layer.

W. S. Adams and H. C. Gale, The spectrum of the cromosphere and the application to it of some recent laboratory results.

---

[1]) Berlin SW. 48, Enckeplatz 3a. Das Bureau versendet auf Wunsch Anleitungen.

W. S. Adams, Some results of the study of the spectra of Sirius, Procyon and Arcturus with high dispersion (wie in Rowlands Sonnenatlas).

W. S. Adams and H. C. Gale, The spectrum of the electric spark under pressure.

S. A. Mitchell, Eclipse wave-lengths.

Von Boston fuhren die Teilnehmer der Konferenz gemeinsam nach Buffalo und Chicago und weiter mit der Santa-Fé-Route über Williams (Grand Canyon) nach Pasadena, wo sie bereits eine Reihe weiterer Mitglieder der Union vorfanden, die allein, teils auf nördlicheren Routen, teils auf demselben Wege angelangt waren.

Aus den Vereinigten Staaten waren u. a. anwesend: J. S. Ames, Ch. G. Abbot, W. S. Adams, W. W. Campbell, W. W. Coblentz, F. Ellerman, E. A. Fath, Mrs. W. Fleming, Ph. Fox, E. B. Frost, H. G. Gale, G. E. Hale, W. J. Humphreys, A. S. King, A. O. Leuschner, H. C. Lord, A. G. Mc. Adie, W. M. Mitchell, E. C. Pickering, W. G. Ritchey, H. N. Russell, Ch. St.-John, F. Sanford, F. Schlesinger, F. H. Seares, V. M. Slipher, F. Slocum, S. W. Stratton, F. R. Watson, H. C. Wilson; aus Canada: J. S. Plaskett; aus Deutschland: P. Eversheim, J. Hartmann, K. Haußmann, H. Kayser, H. Konen, F. Küstner, E. Pringsheim, K. Schwarzschild, H. Struve; aus England: A. L. Cortie, F. W. Dyson, A. Fowler, E. H. Hills, Sir J. Larmor, H. F. Newall, A. Schuster, H. H. Turner; aus Frankreich: Bosler, Chretien, A. Cotton, H. Deslandres, Ch. Fabry, M. Hamy, A. de la Baume Pluvinel, P. Puiseux; aus Holland: J. C. Kapteyn; aus Italien: A. Ricco; aus Österreich: J. von Hepperger; aus Rußland: J. O. Bäcklund, N. Donitch, A. Belopolsky; aus Schweden: J. Rydberg; aus der Schweiz: A. Wolfer.

Neben den Werkstätten in Pasadena, in denen bekanntlich die größten Reflektoren der Gegenwart gebaut werden, und den „offices" konnten die Teilnehmer des Kongresses zunächst das vortrefflich eingerichtete spektroskopische Laboratorium des Sonnen-Observatoriums der „Carnegie-Institution of Washington" in Augenschein nehmen. Alsdann begab sich die ganze Versammlung zu Fuß, auf Maultieren oder in Wagen auf den Gipfel des Mount Wilson, wo die Observatoriums-Gebäude nebst ihren Nebengebäuden gelegen sind. Während fünf Tagen, von denen der erste freilich fast ganz durch den Aufstieg in Anspruch genommen wurde, fanden alsdann die Sitzungen der Solar-Union unter wohl einzigartigen äußeren Umständen statt.

Vorträge über spezielle Themata waren diesmal ausgeschlossen. Die Hauptzeit war den Komiteeberichten und Beschlußsitzungen gewidmet. Eröffnet wurde der Kongreß durch einen Vortrag G. E. Hales über seine neuesten Resultate bei der Untersuchung des Zeeman-Effektes an Sonnenflecken und über das Programm der weiteren Arbeiten des Observatoriums. Aus den Komiteeberichten und Beschlüssen sei das folgende erwähnt: Auf Antrag des Wellenlängenkomitees wurde einstimmig beschlossen, daß im Bereiche λ 4282—6494 die arithmetischen Mittel der drei Messungen von Fabry, Buisson, Evers-

heim und **Pfund** bis auf weiteres im Internationalen Wellenlängensystem als Normalen zweiter Ordnung gelten sollen (die betr. Zahlen sind inzwischen im Astrophysical Journal **32,** 215—216, 1910 veröffentlicht worden). Wellenlängen, die auf die neuen Normalen bezogen sind (was wünschenswert ist), sollen durch den Zusatz „I. A." als im System der internationalen Einheiten gemessen bezeichnet werden. Weiter sollen im Bereiche λ 5800—6000, wo wenige geeignete Eisenlinien sind, Bariumlinien als Zusatznormalen benutzt werden. Normalen dritter Ordnung (zwischen diejenigen zweiter interpoliert) sollen von verschiedenen Seiten gemessen und dann vom Komitee publiziert werden. Ebenso sind in dem Bereiche unterhalb λ 4284 noch weitere Messungen der Normalen zweiter Ordnung auszuführen. Vorläufig sind die Normalen dritter Ordnung zu benutzen, die Kayser dem Kongreß für den Bereich der festgelegten Normalen zweiter Ordnung überreichte und die durchweg wahrscheinliche Fehler nicht größer als 1 bis 2 Tausendstel A.-E. haben. (Auch diese Zahlen sind inzwischen: Astrophys. Journ. **32,** 217—226, 1910, gedruckt worden.)

Von weiteren Berichten sei hervorgehoben: Der Bericht des Komitees für die Messung der Sonnenstrahlung (C. **Abbot**), ein Bericht von **Humphreys** über einen neuen Typus des Pyrheliometers, der Bericht des Komitees für Sonnenrotation, Vorträge von **Abbot** über die Solarkonstante und von **Kapteyn** über Sternströme, der Bericht des Komitees über Untersuchungen mit dem Spektroheliographen, ferner der Beschluß, auch die Stellar-Astrophysik in den Bereich der Arbeiten der Solar-Union einzubeziehen und endlich der Beschluß, die nächste Tagung im Jahre 1913 in Bonn abzuhalten.

Am 3. September begab sich die Vereinigung wieder hinunter nach Pasadena, um sich am Tage darauf zu zerstreuen. Die Mehrzahl der auswärtigen Mitglieder wählten den Weg durch den Norden der Vereinigten Staaten als Rückweg und begegneten sich noch häufiger. Auf die Fülle des ihnen von den amerikanischen Physikern und Astronomen in den verschiedensten Städten gezeigten kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Es sei nur erwähnt, daß die meisten Teilnehmer der Versammlung die bedeutenderen Observatorien sowie die physikalischen Institute der größeren Universitäten besuchten, ferner die Institute der Carnegie-Stiftung in Washington, das Bureau of Standards usw. und daß sie überall von Behörden und Privatleuten in gleicher Weise gefördert und mit außerordentlichem Entgegenkommen aufgenommen wurden.

Konen.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Metzger & Wittig, Leipzig.

IX. Band. Ausgegeben im März 1911. Heft 7.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Referate.

Kleine Mitteilungen.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 7.

Über die optische Sensibilisierung.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kopenhagen.)

Mit 3 Figuren.

Die Anschauungen über die Ursache der optischen Sensibilisierung können bekanntlich in zwei Hauptgruppen geteilt werden, nämlich einerseits die chemischen Theorien, die irgend eine chemische Verbindung zwischen dem lichtempfindlichen Stoff und dem Sensibilisator annehmen, und andererseits die physikalischen Theorien, die einen Zusammenhang mit Fluoreszenz, lichtelektrische Empfindlichkeit oder ähnliche physikalische Erscheinungen zu finden bestrebt sind. Soweit mir bekannt, liegt jedoch bisher ein Beweis für die Richtigkeit der einen oder anderen dieser Auffassungen in konkreten Fällen nicht vor.

Im folgenden werden einige Versuche beschrieben werden, welche die Existenz eines „Farbstoffbildes", wie es nach der chemischen Auffassung vorhanden sein soll, wenigstens für einige bestimmte Sensibilisierungen, wie mir scheint, beweisen können. Die Versuche sind teils mit der Ederschen Flüssigkeit, teils mit der Bromsilbergelatineplatte ausgeführt worden. Das letztgenannte Versuchsobjekt wurde mitgenommen, um den naheliegenden Einwand, daß ein Analogieschluß aus dem Verhalten der Ederschen Flüssigkeit nicht zulässig wäre, schon von vornherein den Boden zu entziehen. Außerdem sind einige zerstreute und fernerliegende Beobachtungen mit aufgenommen, teils weil sie für eine demnächst folgende theoretische Behandlung von Interesse sind, teils weil andere Arbeiten mich zurzeit verhindern, die betreffenden Fragen weiter zu verfolgen.

I. Versuche mit der Ederschen Flüssigkeit.

Die benutzten Präparate waren die von Merck pro analysi gelieferten. Die Quecksilberchloridlösung enthielt 50 g, die Ammoniumoxalatlösung (im folgenden als „Oxalat" bezeichnet) 40 g pro Liter.

Als Sensibilisatoren wurden die folgenden Stoffe benutzt:

Ferrichlorid. Die Standardlösung enthielt 0,8286 Mol im Liter.

Eosin. Die Standard-Lösung war 0,001-molar. Es wurden verschiedene Präparate benutzt, nämlich 1. „Eosin konz." (vom Höchster Farbwerke), 2. Eosin (von Grübler, Leipzig, Herkunft unbekannt), 3. ein im hiesigen Laboratorium dargestelltes Tetrabromfluoreszeïn, das in reiner Natriumhydroxydlösung gelöst wurde. Sämtliche Präparate gaben die gleichen Resultate.

Erythrosin (von Grübler, Leipzig). Die Standardlösung war 0,001-molar.

Acridin. Reines Acridin wurde in möglichst wenig verdünnter Salzsäure durch Erwärmung gelöst und die Lösung auf 0,01-molare Konzentration verdünnt.

Cyanin. 0,0269 g Cyanin (0,0005 Mol) wurden in 10 ccm 96prozentigem Alkohol gelöst und möglichst schnell mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Es wurde sodann eine stark blaue, etwas unklare Lösung erhalten, die sich, im Dunkeln aufbewahrt, während einiger Stunden brauchbar hielt. Nach Verlauf dieser Zeit fing das Cyanin an, sich am Glase auszuscheiden, woran es sehr fest haftete.

A. Verschiedene Mischungen von Quecksilberchlorid und Oxalat.

Es wurden verschiedene Mengen der Quecksilberchlorid- und Oxalatlösung zu je 10 ccm vermischt und dazu je 5 ccm Wasser oder Sensibilisatorlösung gegeben, wonach die Mischungen in genau gleichen Reagenzgläsern (5 oder 6) dem zerstreuten Tageslichte gleichzeitig ausgesetzt wurden. Nach Verlauf einer angemessenen Zeit wurden die Mischungen filtriert und die ausgeschiedenen Kalomelmengen in der früher beschriebenen Weise[1]) bestimmt. Nähere Angaben über die Beschaffenheit der verschiedenen Fällungen werden in den späteren Abschnitten gemacht werden. Die Tabellen 1 und 2 enthalten in den ersten beiden Vertikalreihen die Mengen

der Quecksilberchlorid- resp. der Oxalatlösung, in den übrigen Vertikalreihen die ausgefällten Kalomelmengen in Milligrammen ausgedrückt. Obenan stehen die Namen und, wenn notwendig, die Konzentrationen der dabei verwendeten Sensibilisatoren. Die verschiedenen Beobachtungsreihen, welche notwendig waren, um das ganze Konzentrationsgebiet durchmustern zu können, sind gesondert aufgeführt.

Tabelle 1.

ccm $HgCl_2$	ccm Oxalat	Wasser		0,0052 $FeCl_3$		0,001 Eosin		0,0005 Eosin		0,0001 Eosin		0,0001 Erythrosin	
10	0	0		0		0		0		0		0	
9	1	7,1		12,7		21,5		9,8		11,4		10,4	
8	2	13,1		27,9		41,2		20,8		22,5		27,4	
7	3	16,9		35,4		47,0		29,1		29,7		36,9	
6	4	18,1		37,5		54,3		29,3		33,2		39,4	
5	5	17,0		35,8		51,6	45,8	30,3		33,3		38,6	
4	6	15,6	21,3	31,6	28,3		44,2	26,5	84,5	30,2	24,5	32,9	55,8
3	7		17,7		26,0		34,9		71,5		20,1		45,7
2	8		12,7		19,4		22,4		50,5		11,6		27,6
1	9		5,3		11,5		7,6		19,9		2,6		8,9
0,8	9,2		4,1		9,3		5,4		14,7		0,5		5,8
0,6	9,4		3,3		7,6		—		9,0		0,0		0,9

Tabelle 2.

ccm $HgCl_2$	ccm Oxalat	0,0001 Acridin				0,005 Cyanin		
10	0	0				0,4		
9	1	2,8				2,1		
8	2	8,0				4,2		
7	3	11,2		7,6		5,4		
6	4	12,1		12,5		5,8		
5	5	12,3		14,1		5,3	4,2	
4	6	13,1	16,1	11,6			4,9	
3	7		12,0	10,0			5,1	
2	8		10,3	8,0			6,0	
1	9		8,9		5,3		10,2	10,6
0,8	9,2		9,2		5,2			9,7
0,6	9,4		20,8		12,8			9,6
0,4	9,6				11,8			6,3
0,2	9,8				5,1			3,1
0,1	9,9				1,4			1,7

Die Werte für Cyanin sind für die auch im Dunkeln stattfindenden Fällungen (von 0,4 bis 1,2 mg) korrigiert worden.

Die Tabellen 1a und 2a enthalten die auf eine für jeden Katalysator gemeinsame Einheit umgerechneten Werte, bzw. die Mittelzahlen derselben (für das Acridin).

Tabelle 1 a.

ccm $HgCl_2$	ccm Oxalat	1 Wasser	2 0,0052 $FeCl_3$	3 0,001 Eosin	4 0,0005 Eosin	5 0,0001 Eosin	6 0,0001 Erythrosin
10	0	0	0	0	0	0	0
9	1	7,1	12,7	21,5	9,8	11,4	10,4
8	2	13,1	27,9	41,2	20,8	22,5	27,4
7	3	16,9	35,4	47,0	29,1	29,7	36,9
6	4	18,1	37,5	54,3	29,3	33,2	39,4
5	5	17,0	35,8	51,6	30,3	33,3	38,6
4	6	15,6	31,6	50,0	26,5	30,2	32,9
3	7	13,0	29,0	39,5	22,4	24,8	26,9
2	8	9,3	21,6	25,3	15,8	14,3	16,3
1	9	3,9	12,8	8,6	6,2	3,2	5,3
0,8	9,2	3,0	10,4	6,1	4,6	0,6	3,4
0,6	9,4	2,4	8,5	—	2,8	0,0	0,5

Tabelle 2a.

ccm $HgCl_2$	ccm Oxalat	7 0,0001 Acridin	8 0,005 Cyanin
10	0	0	0,4
9	1	2,8	2,1
8	2	8,0	4,2
7	3	11,2	5,4
6	4	15,2	5,8
5	5	16,5	5,3
4	6	15,1	6,2
3	7	12,2	6,4
2	8	10,1	7,6
1	9	7,2	12,9
0,8	9,2	7,3	11,8
0,6	9,4	17,2	11,7
0,4	9,6	16,0	7,7
0,2	9,8	6,9	3,8
0,1	9,9	1,9	2,1

Die Figuren 1 und 2 enthalten die zugehörigen Kurven.

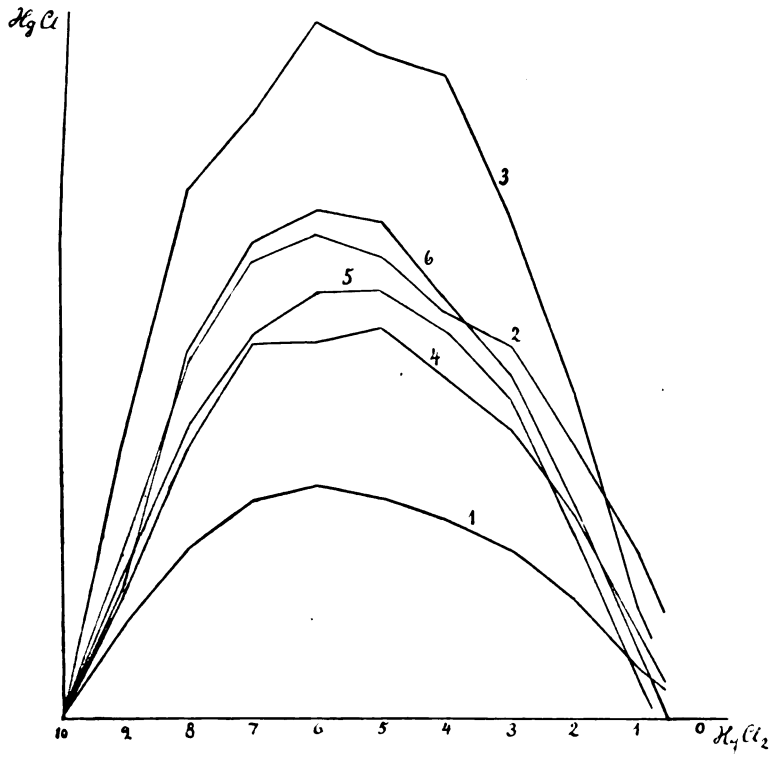
Schon beim ersten Anblick dieser Figuren sieht man, daß die untersuchten Mischungen in 3 Gruppen entfallen: 1. Wasser und Ferrichlorid; Maximum bei 6 $HgCl_2$, 4 Oxalat. Die Kurven verlaufen stetig bis zu 100 % Oxalat. 2. Eosin und Erythrosin; Maximum auf der gleichen Stelle. Die Kurven gehen nicht bis zu 100 % Oxalat hin. 3. Acridin und Cyanin. Schwaches Maximum auf der gleichen Stelle wie früher. Ausgesprochenes Maximum bei sehr kleinen Quecksilberchloridkonzentrationen.

Diese Unterschiede treten bei der folgenden Berechnungsweise noch deutlicher hervor.

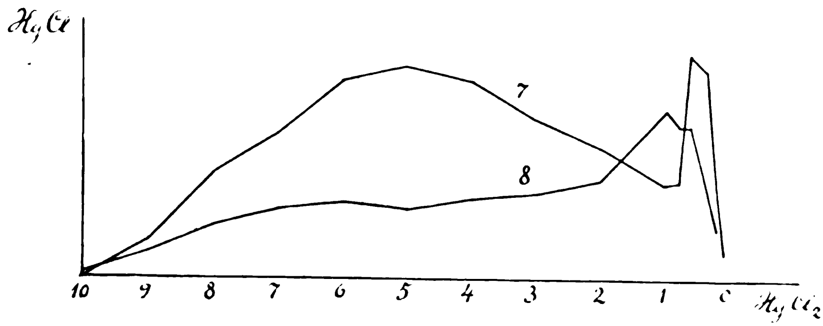
Die Quecksilberchloridlösung ist 0,1846-molar, die Oxalatlösung 0,2817-molar. Nach der gewöhnlich angenommenen Gleichung

$$2\,Hg^{\cdot\cdot} + C_2O_4'' = Hg_2Cl_2 + 2\,CO_2$$

vermag 2 Mole Quecksilberchlorid oder 1 Mol Oxalat 1 Mol Ka-



Figur 1.



Figur 2.

lomel zu bilden. Die größtmögliche Kalomelmenge würde hiernach aus einer Mischung von 3 Volumina Quecksilberchlorid und 7 Volumina Oxalat gebildet werden können. Nimmt man aber an, daß die beiden Bestandteile an der Bildung des Kalomels mit gleichen molaren Mengen teilnehmen, z. B. indem sie ein entsprechendes Zwischenprodukt oder Komplex bilden, so ergibt sich eben ein Maximum an Kalomel für die Mischung von 6 Volumina Quecksilberchorid und 4 Volumina Oxalat, wie es beobachtet wurde. Die Kalomelmengen, die unter dieser Voraussetzung aus je 10 ccm der verschiedenen Mischungen bei vollständigem Umsatz gebildet werden können, sind in der dritten Spalte der Tabelle 3 ausgeführt. Die übrigen Spalten enthalten die aus diesen Zahlen und den Tabellen 1a und 2a berechneten Prozentmengen an Kalomel, welche in den verschiedenen Versuchsreihen ausgefällt wurden.

Tabelle 3.

ccm $HgCl_2$	ccm Oxalat	Ergibt	1 Wasser	2 0,0052 $FeCl_3$	3 0,001 Eosin	4 0,0005 Eosin	5 0,0001 Eosin	6 0,0001 Erythrosin	7 0,0001 Acridin	8 0,005 Cyanin
9	1	66,3	10,8	19,2	32,5	14,8	17,2	15,7	4,2	3,1
8	2	132,6	9,8	21,0	31,0	15,7	17,0	20,6	6,0	3,2
7	3	198,6	8,5	17,8	23,6	14,6	14,9	18,5	5,6	2,7
6	4	260,8	6,9	14,4	20,8	11,2	12,7	15,0	5,8	2,2
5	5	217,3	7,8	16,4	23,7	13,9	15,3	17,8	7,7	2,4
4	6	173,8	9,0	18,2	28,8	15,3	17,4	19,0	8,6	3,6
3	7	130,4	10,0	22,2	30,3	17,2	19,0	20,5	9,3	4,9
2	8	86,9	10,7	24,9	29,1	18,2	16,5	18,8	11,6	8,7
1	9	43,5	9,0	29,5	19,8	14,2	7,4	12,2	16,6	30
0,8	9,2	34,8	8,6	29,9	17,5	13,2	1,7	9,8	21,0	34
0,6	9,4	26,1	9,2	32,6	—	10,7	0	1,9	66	45
0,4	9,6	17,4							92	44
0,2	9,8	8,7							80	44
0,1	9,9	4,3							44	49

Figur 3 enthält die entsprechenden Kurven.

Aus Tabelle 3 und Figur 3 sieht man folgendes:

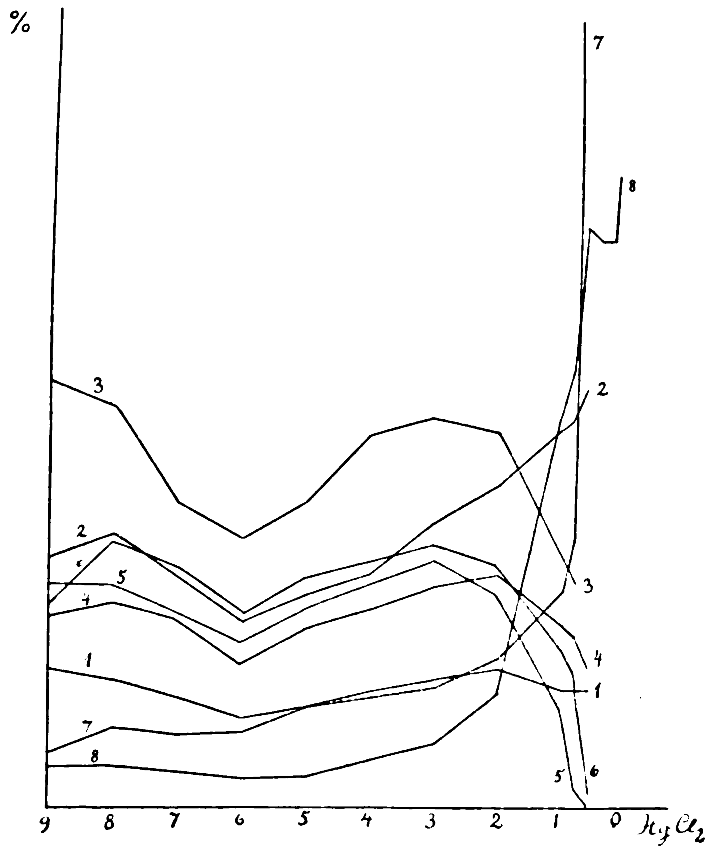
Sämtliche Ausbeutekurven besitzen ein Minimum bei 6 Volumina Quecksilberchlorid und 4 Volumina Oxalat. Die Ursache dafür soll nicht näher diskutiert werden.

Die Kurve für Wasser verläuft gegen 100 % Oxalat ohne stärkere Schwingungen.

Die Kurve für Ferrichlorid steigt gegen 100 % Oxalat schwach an.

Die Kurven für Eosin und Erythrosin fallen gegen 100 % Oxalat stark ab.

Die Kurven für Acridin und Cyanin steigen gegen 100 % Oxalat stark an. Es lohnt sich deshalb, die untersuchten Mischungen in drei Gruppen zu teilen.



Figur 3.

B. Die Mischungen mit Wasser und Ferrichlorid.

Diese Mischungen sind schon früher[2]) eingehend behandelt worden. Es wurde damals bewiesen, daß die Empfindlichkeit der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit für Sonnenlicht und Uviollicht dadurch zustande kommt, daß das Ferrioxalat im Lichte reduziert wird und das dabei gebildete Ferrooxalat bei seiner Oxydation den

Umsatz des Merkurioxalates hervorzurufen vermag. Es ist hiernach leicht verständlich, daß es in erster Linie auf das Oxalat ankommt, so daß diejenigen Mischungen, welche sehr viel von diesem Stoff enthalten, relativ besser ausgenutzt werden, als die quecksilberreichen Mischungen. Daß aber auch die letzteren so empfindlich sind, wie es die Zahlen der Tabelle 3 lehren (vgl. dazu die Mischungen mit Acridin und Cyanin), hängt wahrscheinlich mit den folgenden Beobachtungen zusammen.

Eine im Dunkeln gehaltene wässerige Lösung von Ferrichlorid oder Ferrisulfat gibt beim Vermischen mit der Ederschen Flüssigkeit eine vollständig klare Mischung, die sich im Dunkeln monatelang ohne Veränderung aufbewahren läßt. Wenn man aber die Ferrisalzlösung kurze Zeit (weniger als eine Stunde) mit zerstreutem Tageslichte belichtet und dann im Dunkeln mit der Ederschen Flüssigkeit vermischt, dann scheidet sich beim Stehen ein wenig Kalomel aus, zum Zeichen, daß das Ferrisalz beim Belichten in ganz geringem Grade zum Ferrosalz reduziert worden ist. Die gebildete Ferrosalzmenge ist aber so klein, daß keine andere Ferroreaktion als die hier verwendete sie aufzudecken vermag, und es ist somit hier zum ersten Male nachgewiesen, daß auch einfache Ferrisalze in wässeriger Lösung, ohne irgend welchen Zusatz von reduzierenden Substanzen, lichtempfindlich sind. Es wird zurzeit untersucht, ob es sich hier vielleicht um einen reversiblen Prozeß handelt.

Da das Ferrioxalat in diesen Mischungen den eigentlich lichtempfindlichen Stoff darstellt, ist es leicht verständlich, daß die Farbenempfindlichkeit der Mischungen, wie es früher nachgewiesen wurde,[3]) derjenigen des gleichkonzentrierten Ferrioxalates parallel geht.

C. Die Mischungen mit Eosin und Erythrosin.

Wie die Tabelle 3 und Figur 3 zeigen, sind die stark oxalathaltigen Mischungen relativ wenig lichtempfindlich. Schon dies deutet darauf, daß es hier in erster Linie auf das Quecksilberchlorid ankommt, eine Vermutung, die durch die folgenden Versuche zur Gewißheit erhoben wird.

Die dabei befolgte Methode möchte ich das Prinzip der „Primärbelichtung" nennen (um nicht mit der „Vorbelichtung" einer Bromsilberplatte Verwechselung hervorzurufen). Bekanntlich ist es schon

mehrfach gezeigt worden, daß eine Belichtung des einen Bestandteils einer lichtempfindlichen Mischung für sich und nachheriges Mischen mit dem zweiten Bestandteil im Dunkeln die Lichtreaktion hervorzurufen vermag (die Literatur ist neulich von Weigert[4]) gesammelt worden). Da es sich aber hier um eine sehr wertvolle Methode zur Auffindung des eigentlich lichtempfindlichen Stoffes handelt, möchte ich zur Charakterisierung den obigen Namen vorschlagen. Die Methode ist schon oben im Falle des Ferrichlorids benutzt worden, und hat sich bei der Untersuchung der eisenhaltigen Ederschen Flüssigkeit[2]) bestens bewährt.

Es handelt sich hier um eine Mischung von Quecksilberchlorid, Oxalat und Eosin, resp. Erythrosin. Die Versuche, wobei also eins oder zwei der drei Stoffe belichtet wurden, um nachher im Dunkeln mit dem oder den fehlenden Stoffe vermischt zu werden, ergaben folgendes:

Primärbelichtung	von	Eosin	kein Resultat
„	„	Eosin + $HgCl_2$ . .	Kalomelfällung
„	„	Eosin + Oxalat . .	kein Resultat
„	„	Erythrosin . . .	schwache Kalomelfällung
„	„	Erythrosin + $HgCl_2$	Kalomelfällung
„	„	Erythrosin + Oxalat	kein Resultat.

Die Versuche mit Primärbelichtung zeigen somit unzweideutig, daß die Lichtempfindlichkeit in diesem Falle in den Gemischen von Quecksilberchlorid und Farbstoff (resp. Farbstoff allein) steckt.

Beim Zusatz von Quecksilberchloridlösung zur verdünnten (z. B. 0,0001-molaren) Lösungen von Eosin oder Erythrosin bemerkt man eine sehr starke Farbänderung. Die Farben der Mischungen sind weit dunkler und rötlicher als diejenigen der entsprechend verdünnten Farbstofflösungen. Nach den heutigen Ansichten vom Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution ist hieraus mit Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß das Quecksilbersalz mit dem Farbstoff eine Verbindung eingeht.

Diese Schlußfolgerung wird durch Versuche über die Dialyse dieser Mischungen bestätigt. Gleich große Glasröhren, welche unten mit Pergamentpapier geschlossen wurden, wurden entweder mit Mischungen von 0,0001-molarer Farbstofflösung und Quecksilberchlorid oder mit den entsprechend verdünnten reinen Farbstofflösungen gefüllt und in reinem Wasser versenkt. Nach Verlauf von einigen Tagen war aus den mit den reinen Farbstoffen be-

schickten Zellen deutlich erkennbare Farbstoffmengen ins äußere Wasser hineingelangt, während die quecksilberhaltigen Mischungen keine Spur von Farbstoff an das Wasser abgegeben hatten. Es ist hieraus auf eine chemische Bindung des Farbstoffes zu schließen.

Die Mischungen von Quecksilberchlorid mit Eosin oder Erythrosin sind an sich ziemlich lichtempfindlich. Solche Mischungen werden in zerstreutem Tageslicht nach einigen Stunden, in direktem Sonnenlicht in weit kürzerer Zeit getrübt, und beim Stehen scheidet sich eine kleine Menge von Kalomel aus. Nun ist aber das Quecksilberchlorid an sich nicht lichtempfindlich.[5]) Eine Lösung desselben, welche in einem Quarzreagenzglas sehr nahe an einer Quarz-Quecksilberlampe (220 Volt, 4 Amp.) eine Stunde hindurch belichtet wurde, hielt sich dabei völlig klar. Der Farbstoff vermag somit das Quecksilberchlorid für sichtbares Licht stark zu sensibilisieren.

Gleichzeitig bleicht aber die gefärbte Mischung stark aus, während eine gleichverdünnte Farbstofflösung ohne Quecksilberchlorid sehr lange mit direktem Sonnenlicht belichtet werden kann, ohne eine erkennbare Schwächung aufzuzeigen. Das Quecksilberchlorid hat somit das Ausbleichen des Farbstoffs stark sensibilisiert und es liegt also hier eine gegenseitige Sensibilisierung vor.

Nach den oben angeführten Versuchen darf es wohl als sichergestellt angesehen werden, daß die Sensibilisierung des Quecksilberchlorids durch Eosin oder Erythrosin (und umgekehrt) durch die Bildung eines Quecksilber-Farbstoffkomplexes bedingt ist, das der eigentlich lichtempfindliche Stoff darstellt.

Es fragt sich nun, wie es sich mit der Sensibilisierung der Ederschen Flüssigkeit verhält. Beim Zusatz von Oxalat zu der Mischung von Farbstoff und Quecksilberchlorid geht die oben besprochene Farbänderung zum großen Teil zurück, so daß sie schließlich sehr nahe gleich einer entsprechend verdünnten reinen Farbstofflösung gefärbt ist. Es fragt sich dann, ob die Sensibilisierung hier durch ein Quecksilberoxalat-Farbstoffkomplex oder durch den freien Farbstoff verursacht wird. Die Versuche mit „Primärbelichtung" sprechen für die erste Möglichkeit, obwohl die besondere Stellung des reinen Erythrosins für diesen Farbstoff auch die zweite Möglichkeit zuläßt. Die Ergebnisse der folgenden „Filterversuche" gehen damit parallel.

Je 15 ccm einer Mischung von gleichen Volumina 0,001 Eosin,

Quecksilberchlorid und Oxalat wurden hinter Filtern, bestehend aus 1. 1 Vol. Eosin + 2 Vol. Wasser, 2. gleiche Volumina Eosin, Wasser und Quecksilberchlorid mit zerstreutem Tageslichte belichtet. Hinter dem Filter (1) kamen 26,5 mg, hinter (2) nur 6,7 mg Kalomel. Der Eosin-Quecksilberfilter absorbiert somit einen weit größeren Teil der wirksamen Strahlen als der reine Eosinfilter, woraus zu schließen ist, daß die Sensibilisierung nicht dem freien Eosin zugeschrieben werden darf. Ob sie aber vom Eosin-Quecksilberkomplex oder von einem Eosin-Quecksilber-Oxalatkomplex herrührt, läßt sich aus diesem Versuche nicht mit Sicherheit entscheiden, obwohl die sehr merkbare Empfindlichkeit hinter dem Eosin-Quecksilberfilter auf die Wirksamkeit eines oxalathaltigen Komplexes hindeuten dürfte.

Mehr überzeugend wirken aber die folgenden Versuche. Zuerst wurden gleiche Volumina 0,0001 Eosin und Quecksilberchlorid hinter dem früher[3]) beschriebenen Filter „grün“ und „blau“ mehrere Tage hindurch mit zerstreutem Tageslicht belichtet. Es hatte sich dann hinter dem Grünfilter eine geringe Kalomelmenge ausgeschieden, und die obenstehende Flüssigkeit war weitgehend entfärbt worden. Die Flüssigkeit hinter dem Blaufilter zeigte nur eine sehr geringe Trübung, aber keinen Bodensatz, und die Entfärbung war kaum merkbar. Für das Eosin-Quecksilberkomplex liegt somit die maximale Empfindlichkeit entschieden im Grün, während es für blaue Strahlen sehr unempfindlich ist. Der geringste Zusatz von Oxalat ruft aber eine starke Änderung dieser Verhältnisse hervor.

Je 5 ccm 0,001 Eosin wurden mit je 10 ccm der in der Tabelle 4 oben angegebenen Mischungen von Quecksilberchlorid und Oxalat hinter denselben Filtern mit zerstreutem Tageslichte belichtet (die einzelnen Versuchsreihen sind nicht untereinander vergleichbar).

Tabelle 4.

$HgCl_2$: Oxalat:	9 1	3,3 6,7	2 ccm 8 ccm
Grün	15,2	41,9	19,7
Blau	14,1	47,6	23,3
Blau: Grün	0,93	1,14	1,18

Schon bei der Mischung $HgCl_2$: Oxalat = 9 : 1 ist die Empfindlichkeit für Blau nahezu ebenso groß wie für Grün, und mit

steigender Oxalatmenge nimmt die relative Empfindlichkeit für Blau stetig zu. Bedenkt man noch, daß diese Empfindlichkeit für Blau derjenigen der reinen Ederschen Flüssigkeit um viele Hundert Male übersteigt, so kann sie wohl nur durch direktes Eingreifen des Oxalates verständlich werden. Ein sekundärer Prozeß, wie Koppelung oder dergleichen, konnte niemals die Empfindlichkeitskurve des Eosin-Quecksilberkomplexes derart verschieben. Es darf hiernach als sichergestellt angesehen werden, daß die Sensibilisierung der Ederschen Flüssigkeit durch Eosin auf die Bildung eines stark lichtempfindlichen Eosin-Quecksilber-Oxalatkomplexes beruht.

Es sind hier einige Worte über den Einfluß von Kaliumchlorid einzuschalten. Während, wie schon oben bemerkt wurde, eine reine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid durch einstündiges Belichten mit der Quarz-Quecksilberlampe nicht verändert wurde, gibt eine Mischung von gleichen Volumina Quecksilberchlorid und 1-normalem Kaliumchlorid unter den gleichen Umständen eine schwache Fällung von Kalomel. Die in dieser Mischung vorhandene Quecksilberchloridkomplexe sind also lichtempfindlicher als das reine Quecksilberchlorid. Ganz in demselben Sinne wirkt ein Zusatz von 1-normalem Kaliumchlorid an die Mischung von Quecksilberchlorid und 0,001 Eosin. Während diese Mischung (gleiche Volumina) nach mehrstündigem Belichten mit direktem Sonnenlichte nur schwach getrübt war (für die oben beschriebenen Ausbleichversuche wurde eine zehnmal verdünnte Eosinlösung verwendet), war in einer gleichzeitig belichteten, kaliumchloridhaltigen Mischung ein ziemlich großer, flockiger, roter Bodensatz abgesetzt worden, während die obenstehende Flüssigkeit völlig farblos war. Eine Mischung von Quecksilberchlorid und Kaliumchlorid allein war aber völlig unverändert geblieben. Da somit sowohl das Eosin als das Kaliumchlorid für die hohe Empfindlichkeit notwendig sind, darf man, in Analogie mit dem Verhalten der sensibilisierten Ederschen Flüssigkeit, auf die Bildung eines lichtempfindlichen Eosin-Quecksilberchloridkomplexes schließen. Schließlich sei bemerkt, daß eine Mischung von Quecksilberchlorid mit ein wenig Kaliumjodidlösung gegenüber der Quarz-Quecksilberlampe noch weit empfindlicher als die kaliumchloridhaltige Mischung ist.

Die Versuche mit Erythrosin haben kein so unzweideutiges Ergebnis als die eosinhaltige Mischung gegeben. Schon die Primärbelichtung zeigt, wie oben angeführt, daß das reine Erythrosin

sowohl als das Erythrosin-Quecksilberkomplex die Fähigkeit erlangen kann, aus dem oxalathaltigen Gemisch Kalomel auszuscheiden. Im Einklang damit zeigen die Filterversuche, wobei eine Mischung von 0,0001 Erythrosin und Edersche Flüssigkeit hinter 1. 0,0001 Erythrosin + Wasser und 2. 0,0001 Erythrosin + Wasser + Quecksilberchlorid belichtet wurde, annähernd gleich große Fällungen in beiden Portionen. Der eigentlich wirksame Bestandteil läßt sich also in dieser Weise nicht ausfindig machen.

Während das Eosin den Umsatz der Ederschen Flüssigkeit sehr stark beschleunigt, ist die Wirkung des Erythrosins so klein, daß Jodlbauer und Tappeiner[6]) mit diesem Farbstoff gar keine Sensibilisierung entdecken konnten. Die Ursache für diesen Unterschied im Verhalten der beiden Sensibilisatoren wird durch die folgenden Beobachtungen verständlich.

In den eosinhaltigen Mischungen nimmt die Färbung des ausgeschiedenen Kalomels von Anfang bis Ende stetig ab; die obenstehende Flüssigkeit bleibt stets gefärbt. In den Mischungen mit Erythrosin wird dagegen zuerst ein sehr stark gefärbter Bodensatz erhalten, der fast die ganze Farbstoffmenge mitnimmt. Ohne irgend welchen Übergang kommt darauf das rein weiße Kalomel zum Vorschein.

Beim gleichzeitigen Belichten von eosin- und erythrosinhaltigen Mischungen mit gleicher Farbstoffkonzentration sieht man nun folgendes:

Zuerst trübt sich die erythrosinhaltige, nachher die eosinhaltige Mischung. Erstere hat also tatsächlich die größere Empfindlichkeit. Während aber die Trübung dieser Mischung nur sehr langsam stärker wird, nimmt die Menge des (gefärbten) Kalomels in der eosinhaltigen Mischung sehr stark zu. Bedenkt man aber, daß schon die erste Ausfällung fast die ganze Erythrosinmenge mitreißt oder bindet (siehe oben), so wird es verständlich, daß die Sensibilisierung in diesem Falle sehr schnell aufhört. Bei längerem Belichten wird deshalb nur wenig mehr Kalomel ausgeschieden als in der erythrosinfreien Mischung. Das Eosin wird dagegen in weit geringerem Maße aus der Lösung entfernt und vermag deshalb seine sensibilisierende Fähigkeit fortwährend auszuüben.

Eine weitere Frage ist die, ob die weit schnellere Entfernung des Erythrosins aus der Mischung im Vergleich mit dem Eosin nur als reine Adsorptionserscheinung aufzufassen ist. Wie alle derartige Fragen läßt sich auch diese nur schwierig sicher beantworten. Viel-

leicht möchten jedoch die folgenden Beobachtungen für die künftige Untersuchung dieser Frage von Bedeutung sein.

Sowohl Eosin- als auch Erythrosinlösungen bilden mit verdünnten Merkuronitratlösungen rote, flockige Niederschläge, die stark quecksilberhaltig sind. Obwohl es mir bisher nicht gelungen ist, diese Stoffe mit konstanter Zusammensetzung darzustellen (sie enthalten jedenfalls auch etwas adsorbierten Farbstoff), scheint kein Zweifel darüber zulässig, daß sie hauptsächlich wahre Merkuroverbindungen der betreffenden Farbstoffe (analog der Silberverbindungen) darstellen. Es wäre wohl möglich, daß der in der erythrosinhaltigen Ederschen Flüssigkeit zuerst gebildete rote Niederschlag ganz oder teilweise aus der Merkuroverbindung des Farbstoffes besteht, eine Vermutung, die jedoch erst näher untersucht werden muß, wie denn überhaupt die ganze hier berührte Frage einer näheren Bearbeitung bedarf.

D. Die Mischungen mit Acridin und Cyanin.

Die zu diesen Mischungen gehörigen Kurven (siehe Figur 2) sind weit komplizierter als die bisher betrachteten, und es ist mir denn auch nur zum kleinen Teile gelungen, die hier obwaltenden Verhältnisse aufzuklären. Trotzdem halte ich es für berechtigt, die vielen dabei gemachten Beobachtungen zu veröffentlichen, schon aus dem Grunde, daß mehrere von ihnen ein selbständiges Interesse beanspruchen dürfen.

Für die beiden Katalysatoren gemeinsam ist ein schwaches Maximum auf der gewöhnlichen Stelle (6 $HgCl_2$ + 4 Oxalat). Wie Tabelle 5 (untere Reihe) lehrt, findet dabei auch eine schwache Sensibilisierung statt. Tabelle 5 enthält die Daten für zwei verschiedene Versuchsreihen (I u. II).

Tabelle 5.

ccm $HgCl_2$	ccm Oxalat	I			II		
		Wasser	Acridin	Cyanin	Wasser	Acridin	Cyanin
4	6	12,6	30,0	30,0	3,9	13,0	10,1
8	2	17,6	18,1	24,0	3,9	6,5	6,9

Wie die obere Reihe der Tabelle 5 sowie die Tabelle 2a und Figur 2 zeigt, findet in den stark oxalathaltigen Mischungen eine

sehr starke Sensibilisierung statt. Es geht daraus hervor, daß das Oxalat bei dieser Sensibilisierung eine hervorragende Rolle spielen muß.

Die Primärbelichtung lieferte keine unzweideutigen Resultate.

Für das Acridin ergab sich folgendes: Wenn man 1 Vol. 0,01-molares Acridinchlorid mit 1 Vol. Oxalat vermischt, so fällt durch Hydrolyse freies Acridin aus, das in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst wird. Diese Mischung gibt durch Belichtung mit zerstreutem Tageslichte (in einigen Minuten bis einer halben Stunde), mit direktem Sonnenlichte (in einigen Sekunden) oder mit der Quarz-Quecksilberlampe (fast augenblicklich) eine gelblichweiße Ausscheidung, die an der gegen das Licht gewendeten Seite des Glases teilweise sehr fest haftet. Die hierdurch erweckte Vermutung, daß die Reaktion durch Sauerstoff gehemmt wird, wurde durch ad hoc angestellte Versuche (Verdrängung des Sauerstoffs durch Kohlendioxyd oder Wasserstoff) bestätigt. Ein besonders anschaulicher Versuch war der folgende:

Eine flache Glasschale wurde bis zum Rande mit der Mischung beschickt, und die eine Hälfte der Flüssigkeit mit einer Glasplatte bedeckt, die die Oberfläche der Lösung überall berührte. Jedoch war eine Luftblase unter dem Glase hineingeschlichen. Als nun die Lösung von oben her belichtet wurde, schied sich der Niederschlag in der offenen Hälfte nur am Boden, im bedeckten Teile nur oben am Glase aus. Die naheliegende Vermutung, daß die Anwesenheit einer Glasfläche notwendig war, wurde dadurch vernichtet, daß um die Luftblase herum ein ganz kleiner Ring entstand, wo kein Niederschlag gebildet wurde, offenbar weil hier Sauerstoff aus der Luftblase hinausdiffundieren konnte.

Die nähere Untersuchung des Niederschlages zeigte, daß er durch schnelles Erwärmen bei ca. 270° schmolz und bei einer etwas niedrigeren Temperatur sublimierte. In verdünnten Säuren war der Stoff ganz unlöslich. Dagegen löste er sich leicht in kalter, konzentrierter Schwefelsäure; diese Lösung fluoreszierte nicht. Wurde die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gleich mit viel Wasser verdünnt, so fiel das aufgelöste fast vollständig wieder aus, und die Flüssigkeit fluoreszierte nur sehr schwach. Wurde aber einige Zeit vor der Verdünnung gewartet, so wurde nichts mehr ausgefällt und die Lösung zeigte die bekannte blaue Fluoreszenz der Acridinsalzlösungen. Wenn nun diese Lösung mit Oxalat versetzt und belichtet wurde, so schied sich wieder ein Niederschlag aus, der mit

dem ursprünglichen identisch war. Es erscheint hiernach als sicher, daß der durch Belichtung gebildete Stoff Diacridin[7]) ist.

Die Farbe der Cyaninlösung wird beim Vermischen mit Oxalat sogleich stark abgeschwächt, was jedoch nur auf eine geringe Azidität der verwendeten Oxalatlösung zurückzuführen ist. Durch starke Belichtung (direkte Sonne) dieser Mischung wird sie ziemlich schnell getrübt; nachher scheidet sich ein ganz kleiner, weißer Niederschlag aus, der nicht näher untersucht wurde.

Die Mischungen beider Sensibilisatoren mit Oxalat sind somit relativ stark lichtempfindlich.

Die beiden Sensibilisatoren werden schon in sehr verdünnten Lösungen von Quecksilberchlorid gefällt. Über die Fällung des Acridins ist nichts Besonderes zu bemerken. Dagegen zeigt der Niederschlag, der von Quecksilberchlorid in Cyaninlösungen hervorgebracht wird, ganz eigentümliche Eigenschaften, worüber die folgenden Beobachtungen Auskunft geben.

Werden die beiden Lösungen im Dunkeln (nicht im roten Lichte! siehe unten) gemischt, so erhält man eine blaue Trübung, die aber in zerstreutem Tageslichte sehr schnell (in wenigen Sekunden) vollständig entfärbt wird. Filtriert man nun die entfärbte Mischung, so ist auf dem Filter zunächst nichts zu sehen. Beim Aufgießen von Wasser oder Alkohol wird das Filter aber sogleich stark blauviolett gefärbt. In Verbindung damit stehen die folgenden Beobachtungen.

In den cyaninhaltigen Mischungen von Quecksilberchlorid und Oxalat (Tabelle 2 und 2a) hatten die beim Belichten gebildeten Niederschläge je nach der Zusammensetzung der Mischungen ein sehr verschiedenes Aussehen. Während die Mischung von 9 Quecksilberchlorid und 1 Oxalat (sowie von 8 $HgCl_2$ + 2 Oxalat) einen fast weißen Niederschlag ergab (auch hier kommt gleich beim Vermischen eine blaue Trübung), nahm die Blaufärbung der Ausfällungen mit steigender Oxalatmenge sehr stark zu, so daß die Mischungen mit weniger als 2 Quecksilberchlorid dunkelblaue Niederschläge ergaben. Wenn aber die abfiltrierten Niederschläge auf dem Filter mit Wasser benetzt wurden, nahmen die anfangs farblosen oder schwach gefärbten Fällungen augenblicklich eine starke, blauviolette Farbe an, während die schon von vornherein blaugefärbten Fällungen ihre Färbung anscheinend unverändert behielten.

Die Entfärbung des Cyanin-Quecksilberchloridniederschlages verläuft am schnellsten hinter dem roten Filter (CrO_3), weit weniger

schnell hinter dem blauen und am langsamsten hinter dem grünen Filter. Das gleiche Ergebnis wurde erhalten, als eine gemischte alkoholische Lösung von Cyanin und Quecksilberchlorid auf Filtrierpapier aufgetragen, getrocknet und hinter dem Chapman-Jones-Sensitometer belichtet wurde. Solches Filtrierpapier ist ganz außerordentlich lichtempfindlich. Die entfärbten Stellen werden vom Wasser blauviolett gefärbt.

Beim Zusatz von Oxalat wird die Farbenempfindlichkeit stark verschoben, wie Tabelle 6 es zeigt. Es geht hieraus hervor, daß die Empfindlichkeit mit steigender Oxalatmenge, ganz wie bei den eosinhaltigen Mischungen, gegen Blau hin verschoben wird. Wie Tabelle 7 zeigt, findet dasselbe auch für die acridinhaltigen Mischungen statt. Man darf hieraus in allen Fällen auf eine direkte Mitwirkung des Oxalates schließen.

Tabelle 6.
Cyanin +

$HgCl_2$:	8	1 ccm
Oxalat:	2	9 ccm
Rot	3,3	0,4
Grün	2,4	0,6
Blau	4,5	6,2

Tabelle 7.
Acridin +

$HgCl_2$:	8	0,6 ccm
Oxalat:	2	9,4 ccm
Rot	0,1	0,2
Grün	2,0	0,0
Blau	3,8	4,6

Sämtliche Beobachtungen über die cyanin- und acridinhaltigen Mischungen lassen sich folgenderweise deuten. Die Mischungen von Farbstoff und Oxalat sind lichtempfindlich. Ob dann die dabei vor sich gehende Reaktion durch Koppelung einen Umsatz des Merkurioxalates verursacht oder ob, wie in den Mischungen mit Eosin, ein stark lichtempfindliches Farbstoff-Quecksilber-Oxalatkomplex gebildet wird, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, obwohl die starke Ausdehnung der Farbenempfindlichkeit durch Zusatz von Oxalat auf die letztere Möglichkeit hindeutet. Wie dem nun auch sei, muß jedenfalls die Empfindlichkeit mit steigender Quecksilbermenge zunehmen.

Gleichzeitig wird aber auch eine stets zunehmende Menge von freiem Quecksilberchlorid übrig bleiben, und als dieser Stoff die beiden Farbstoffe ausfällt, muß aus dieser Ursache die in der Lösung vorhandene Farbstoffmenge und damit die Sensibilisierung mit steigender Quecksilbermenge stetig abnehmen. Aus dem gleich-

zeitigen Einfluß dieser beiden Faktoren ergibt sich dann für ein bestimmtes Mischungsverhältnis ein Maximum an Empfindlichkeit.

Die Fällung des Cyanins durch Quecksilberchlorid verdient noch ein paar Worte. Der Niederschlag ist durch seine große Lichtempfindlichkeit und durch das merkwürdige Wiederbeleben der Farbe durch reines Wasser besonders interessant. Diese Wiederherstellung der Farbe zeigt, daß jedenfalls nur ein Teil des Farbstoffes durch die Belichtung zerstört (oxydiert) sein kann. Erinnert man sich nun an die große Säureempfindlichkeit des Cyanins, so scheint die einfachste Erklärung die zu sein, daß durch die Belichtung in irgend einer Weise kleine Säuremengen entstehen, welche dann das übriggebliebene Cyanin entfärbt, wobei das Entfärbungsprodukt von ausgefälltem Kolomel mitgerissen wird. Das Waschwasser (oder Alkohol) hydrolysiert die entfärbte Verbindung, wodurch das Cyanin wieder zum Vorschein kommt. Diese Auffassung gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, daß die im Lichte entfärbte, trübe Mischung von Cyanin und Quecksilberchlorid beim Zusatz von Ammoniak außer dem Niederschlag von Merkuriamidchlorid eine stark blauviolette Flüssigkeit ergibt. Das entfärbte Cyanin läßt sich somit durch Basen wenigstens teilweise regenerieren.

II. Versuche mit der photographischen Platte.

Der Ausgangspunkt für diese Versuche war die Erwägung, daß eine eventuelle chemische Änderung des sensibilisierenden Farbstoffes (oder des Farbstoffsilbersalzes) möglicherweise dadurch entdeckt werden konnte, daß ein kolloidal gelöster Farbstoff am belichteten und unbelichteten Sensibilisator in verschiedenem Maße adsorbiert werden konnte. Die Beschäftigung mit den Merkuroverbindungen des Eosins (und Erythrosins) führte dazu, diese Stoffe als Entwickler zu prüfen.

Als Standardlösung diente eine zehnprozentige, möglichst wenig saure Lösung von Merkuronitrat (Quecksilber am Boden).

Die verwendeten Platten und übrigen Präparate waren die folgenden:

1. a) Imperial-Spezial-Sensitive.
   b) Imperial-Ortho-S.S.
   c) Schleußner (gelbe Etikette).
   d) Agfa-Diapositiv.
   e) Gelatiniertes Papier, mit 1 prozentigem Silbernitrat sensibilisiert.

2. a) Agfa-Chromo (die bekanntlich mit Eosin [und Pikrinsäure] sensibilisiert sind).
   b) Agfa-Chromo-Isolar (die bekanntlich mit Eosin [und Pikrinsäure] sensibilisiert sind).
   c) Schleußner, mit Eosin (nach Abney) sensibilisiert.
   d) Agfa-Diapositiv, mit Eosin (nach Abney) sensibilisiert.
   e) Gelatiniertes Papier mit Eosin (nach Abney) und 1 prozentigem $AgNO_3$ sensibilisiert.
   f) Gelatiniertes Papier mit 2 ‰ Eosin und 1 prozentigem $AgNO_3$ sensibilisiert.

Als Lichtquelle diente für die Platten eine 16 kerzige Kohlenfadenlampe im Abstande von 2 m, für die Papiere teils dieselbe Lampe, teils eine Uviollampe im Abstande von 20 cm.

A. Farbstoffentwicklung.

Als Entwickler diente eine Lösung von 2 g Eosin pro Liter, wozu verschiedene Mengen der Merkuronitratlösung gesetzt wurden. Gleich darauf wurden teilweise belichtete Plattenstreifen in die Mischung gesetzt, nach 10 Minuten in reines Wasser übergeführt und bei gelbem Licht untersucht.

Die sensibilisierten Platten 2a, 2b und 2c wurden 10 bis 20 Sekunden mit der Kohlenfadenlampe belichtet und in der beschriebenen Weise mit 20 ccm Eosin + 0,025 ccm Merkuronitrat entwickelt. Es zeigte sich überall ein schwaches, rötlichbraunes Bild.

Eine Agfa-Chromo-Isolarplatte wurde mit der Uviollampe im Abstande von 20 ccm 2 Minuten hinter dem Chapman-Jones-Sensitometer belichtet. Die ersten 13 Nummern waren direkt sichtbar. Bei der Entwicklung mit 100 ccm Eosin + 0,25 ccm Merkuronitrat kamen sämtliche 25 Nummern zum Vorschein.

Das sensibilisierte Papier 2 f wurde 2 Minuten mit der Uviollampe belichtet. Bei der Behandlung mit 20 ccm Eosin + 0,05 ccm Merkuronitrat wurde in mehreren Versuchen ein Bild hervorgerufen, aber die Erscheinung ließ sich hier nicht sicher reproduzieren.

Dagegen konnte auf die sensibilisierte Diapositivplatte 2 d, sowie auf sämtliche Papiere und Platten unter 1 (welche nicht mit Eosin sensibilisiert sind) unter den genannten Umständen kein Bild entwickelt werden. (Über eine scheinbare Ausnahme bei der Diapositivplatte 1 d siehe unten.)

Die erzielten Bilder wurden beim Trocknen der Platten und Papiere weit schwächer und verschwanden zuweilen im Laufe einiger Stunden vollständig, selbst wenn die Präparate in völliger Dunkelheit aufbewahrt wurden. Wenn aber die Präparate nach der Entwicklung mit destilliertem Wasser sehr sorgfältig gewaschen wurden, hielten sich die Bilder weit länger, bis zu mehreren Monaten.

Beim Benetzen mit Natriumthiosulfatlösung (oder das saure Fixierbad) verschwanden die Bilder augenblicklich. Sie sind somit sehr oberflächlich liegend.

Die hier beschriebenen Versuche zeigen, daß Platten und Papiere, welche mit Eosin sensibilisiert werden, durch Eosin-Merkuronitrat entwickelt werden können, während Platten und Papiere, welche mit anderen Sensibilisatoren oder gar nicht sensibilisiert sind, einer solchen Entwicklung nicht fähig sind. Es scheint somit hier eine spezielle Wirkung des Lichtes auf dem Sensibilisator (oder dem Eosinsilber) vorzuliegen. Die nähere Aufklärung der Verhältnisse ergab sich durch die

B. Anwendung des Merkuronitrates als Entwickler.

Es zeigte sich, daß sämtliche unter 1 und 2 genannten Platten und Papiere durch verdünnte Lösungen von Merkuronitrat entwickelt werden konnten. Die hierdurch erzielten Bilder waren jedoch ganz anderer Art als die oben beschriebenen. Sie hatten eine graubraune Farbe, lagen weit tiefer im Schichte und konnten, nach gründlichem Auswaschen mit destilliertem Wasser, mit Natriumthiosulfat oder saurem Fixierbade fixiert werden.

Die interessantesten Resultate wurden mit den zusammengehörigen Platten 1 c und 2 c, 1 d und 2 d, sowie das sensibilisierte Papier 2 e erhalten.

Die Platte 1 c (Bromsilberbild) ergab nach 30 Sekunden Belichtung mit der Kohlenfadenlampe die folgenden Resultate. Entwickelt wurde mit 20 ccm Wasser

	+ 0,025	0,05	0,125	0,25	0,5 ccm $Hg_2N_2O_6$
Resultate:	0	0	0	0	starkes Bild

Die „Entwicklergrenze“ (die niedrigste Merkuronitratkonzentration, die in 10 Minuten ein Bild hervorruft) liegt somit zwischen 0,25 und 0,5 ccm Merkuronitrat.

Die Platte 1 d (Chlorsilberbild) ergab nach derselben Belichtung beim Entwickeln mit 20 ccm Wasser

	+ 0,0025	0,005	0,0125	0,025 ccm $Hg_2N_2O_6$
Resultate:	o	schwaches Bild	Bild	starkes Bild

Die Entwicklergrenze liegt hier zwischen 0,0025 und 0,005 ccm Merkuronitrat, also bei hundertmal verdünnteren Lösungen.

Die eosinsensibilisierten Platten 2 c und 2 d sowie das Eosinsilberpapier 2 e ergeben alle nach gleicher Behandlung die folgenden Resultate: Entwickler 20 ccm Wasser

	+ 0,025	0,05	0,125	0,25	0,5 ccm $Hg_2N_2O_6$
Resultate:	o	o	starkes Bild	starkes Bild	starkes Bild

Die Entwicklergrenze liegt also zwischen 0,05 und 0,125 ccm Merkuronitrat, also bei 4 bis 5 mal so verdünnten Lösungen wie für das Bromsilberbild. Dagegen konnte auf gelatiniertes Papier, das mit Eosin imprägniert wurde, nach gleicher Behandlung überhaupt kein Bild entwickelt werden.

Das einzige, was den Platten 2c und 2d und dem Papier 2e gemeinsam ist, ist das Eosinsilber. Da nun diese drei Präparate sich dem Entwickler gegenüber völlig gleich verhalten, muß daraus geschlossen werden, daß es ein Eosinsilberbild ist, das durch die Entwicklung angezeigt wird.

Die Entstehung eines latenten Farbstoffsilberbildes beim Belichten einer sensibilisierten Platte ist hiermit zum ersten Male sicher nachgewiesen.

Es fragt sich dann, warum die Entwicklergrenze bei der sensibilisierten Diapositivplatte so hoch liegt, obwohl die nicht sensibilisierte Diapositivplatte von weit verdünnteren Entwicklerlösungen entwickelt wird. Die Ursache dafür wird durch die folgenden Erwägungen verständlich.

Bekanntlich wird die totale Empfindlichkeit einer Bromsilbergelatineplatte beim Sensibilisieren im allgemeinen ein wenig erniedrigt, jedenfalls aber nicht erhöht. Es wurde dies für die hier benutzten Präparate dadurch gezeigt, daß die Platten 1 c und 2 c nach gleichzeitigem Belichten (10 Sek.) mit der Kohlenfadenlampe und Entwickeln mit Rhodinal (1 : 20) mit gleicher Geschwindigkeit gleich starke Bilder ergaben.

Dagegen nimmt die totale Empfindlichkeit einer Diapositivplatte

beim Sensibilisieren mit Eosin bekanntlich sehr stark zu. Eine sensibilisierte Bromsilberplatte (2c) wurde gleichzeitig mit einer sensibilisierten Diapositivplatte (2d) 10 Sekunden mit der Kohlenfadenlampe belichtet. Beim Entwickeln mit Rhodinal (1:40) kam das Bild auf die Diapositivplatte schneller und kräftiger hervor als auf die Bromsilberplatte.

Nun hat Kieser[8]) direkt die Bildung von Eosinsilber beim Behandeln von Chlorsilber mit Eosin nachgewiesen. Die große Empfindlichkeitssteigerung des Chlorsilbers zeigt, daß das Eosinsilber eine größere Empfindlichkeit als das Chlorsilber besitzen muß. Beim Belichten wird deshalb zuerst ein latentes Eosinsilberbild, aber kein Chlorsilberbild entstehen müssen. Es erklärt sich hierdurch, daß das sensibilisierte Chlorsilber eine weit höhere Entwicklungsgrenze als das unsensibilisierte, nämlich diejenige des Eosinsilbers besitzt.

Das Bromsilber ist bekanntlich weit schwerlöslicher als das Chlorsilber und muß deshalb in weit geringerem Maße mit Eosin reagieren. Außerdem ist das Eosinsilber, wie die relativen Empfindlichkeiten der betreffenden Platten es zeigen, jedenfalls nicht viel empfindlicher als das Bromsilber. Beim Belichten der sensibilisierten Bromsilberplatte muß deshalb sowohl ein Bromsilber- als auch ein Eosinsilberbild entstehen. Beim Entwickeln mit Merkuronitrat muß natürlich das Eosinsilber, das die niedrigste Entwicklergrenze besitzt, die gesamte Entwicklergrenze bestimmen.

Die Entwicklergrenze für Bromsilber ist nicht, wie für das Eosinsilber, eine konstante Größe, sondern hängt u. a. von der Korngröße ab. Eine Imperial-spezial-sensitive Platte gab z. B. schon mit 20 ccm Wasser + 0,05 ccm Merkuronitrat ein starkes Bild (die untere Grenze wurde nicht bestimmt), während die Grenze für Schleußnerplatten bei 0,5 ccm, also zehnmal so große Konzentration liegt. Zum Vergleich kann also nur eine und dieselbe Platte im sensibilisierten und unsensibilisierten Zustande dienen, wie es hier mit der Schleußnerplatte gemacht worden ist.

(Die oben genannte, scheinbare Farbstoffentwicklung auf eine unsensibilisierte Diapositivplatte ist dadurch zu erklären, daß die betreffende Entwicklermischung (20 ccm Eosin + 0,025 ccm $Hg_2N_2O_6$) schon so viel freies Merkuronitrat enthält, daß die Entwicklergrenze für Chlorsilber überschritten ist.)

Das Merkuronitrat ist offenbar ein Entwickler, der nach ganz anderen Prinzipien wirkt, als die gewöhnlich benutzten Entwickler,

die ja alle einigermaßen gleich wirken.[9]) Man darf deshalb auch von ihm einige Aufklärung über solche Verhältnisse erwarten, über welche die gewöhnlichen Entwickler nichts Besonderes aussagen, z. B. von der Solarisation.[10]) Über diese Sache habe ich nur ganz wenige Versuche angestellt, die aber zeigen, daß das Merkuronitrat berufen ist, auch hier neue Wege anzubahnen.

Zwei Imperial-spezial-sensitive Platten wurden 10 Minuten im Abstande von 20 ccm mit einem Auerbrenner hinter dem Chapman-Jones-Sensitometer belichtet. Die Platten wurden dann 10 Minuten mit

1. 100 ccm Wasser + 0,25 ccm $Hg_2N_2O_6$
2. 97,5 „ „ + 2,5 „ „

entwickelt, wobei sämtliche Nummern sichtbar wurden. Im durchfallenden Lichte zeigten beide Platten eine ununterbrochene Abnahme der Schwärzung von Nr. 1 bis 25. Im reflektierten Lichte galt dasselbe für Platte 2, während Platte 1 eine schwache Abnahme der Schwärzung (Solarisation) von Nr. 5 bis 1 zeigte. Nach der Fixierung mit 20 prozentigem Natriumthiosulfat zeigten beide Platten eine entschiedene Solarisation in den ersten fünf Nummern.

Die weitere Verfolgung dieser Sache überlasse ich denen, welche in derartigen Fragen mehr Erfahrung als ich besitzen. Auch möchte ich die Aufmerksamkeit darauf lenken, daß die Entwicklung mit Merkuronitrat wahrscheinlich eine andere Schwärzungskurve als die gewöhnliche Entwicklung ergibt, wodurch die wahre Intensitätskurve des latenten Bildes vielleicht gefunden werden konnte.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Die wässerige Lösung von Ferrichlorid ist lichtempfindlich.

2. Die wässerige Lösung des Quecksilberchlorids wird durch Eosin und Erythrosin optisch sensibilisiert.

3. Der lichtempfindliche Stoff ist in diesen Fällen ein Quecksilber-Farbstoffkomplex.

4. Die Sensibilisierung der Ederschen Flüssigkeit durch Eosin beruht auf der Bildung eines stark lichtempfindlichen Eosin-Quecksilber-Oxalatkomplexes.

5. Eine wässerige Lösung von Acridinchlorid wird durch Zusatz von Oxalat stark sensibilisiert. Die Reaktion wird durch Sauerstoff gehemmt.

6. Cyanin bildet mit Quecksilberchlorid einen sehr stark lichtempfindlichen Niederschlag.

7. Das latente Bild auf eosinsensibilisierten photographischen Platten und Papieren (und nur auf diese) läßt sich durch eine Mischung von Eosin mit stark verdünnter Merkuronitratlösung entwickeln.

8. Das latente Bild auf sämtlichen untersuchten photographischen Platten und Papieren läßt sich durch verdünnte Lösungen von Merkuronitrat entwickeln.

9. Durch das eigentümliche Verhalten dieses Entwicklers wird gezeigt, daß auf eosinsensibilisierten Platten und Papieren beim Belichten ein latentes Eosinsilberbild entsteht.

10. Quecksilberchlorid wird durch Kaliumchlorid sensibilisiert.

Literatur und Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 412. 1909.

2) Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 409. 1909; **8.** 197. 1910.

3) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 208. 1910.

4) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **43.** 953. 1910.

5) Vgl. E. Baur, Zeitschr. f. phys. Chemie. **63.** 687. 1908.

6) Berichte d. deutsch. chem. Ges. **38.** 2602. 1905.

7) Vgl. Orndorff u. Cameron. Amer. chem. Journ. **17.** 674. 1895.

8) Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1904. S. 83—84.

9) Vgl. die Bemerkung von Sheppard (Journ. chem. Soc. **87.** 1312. Anm. 1905), daß das reduzierende Ion des Entwicklers überall ein Anion ist. In dem hier benutzten Entwickler ist es aber das Kation, das reduzierend wirkt.

10) Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 147. 1910.

Köbenhavn, November 1910.

Zur Theorie der Farbenempfindlichkeit.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium in Kopenhagen.)

Die einzige Beziehung, welche bisher zwischen der Art des lichtempfindlichen Stoffes und der Art der wirksamen Strahlung vorhanden war, ist bekanntlich der von Grotthuss ausgesprochene Satz: Nur das absorbierte Licht vermag chemische Wirkungen auszuüben. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diesen Satz umzukehren. Im allgemeinen läßt sich dies aber nicht tun, wie schon mehrfach gezeigt worden ist. Im folgenden werde ich den Nachweis versuchen, daß die Umkehrung des Satzes von Grotthuss für eine bestimmte Gruppe von Stoffen durchführbar ist.

Zu den markantesten Beispielen von der Nichtumkehrbarkeit des Grotthusschen Satzes zählt das Verhalten der Fehlingschen Lösung. Bekanntlich ist diese Lösung schwach lichtempfindlich, wobei sich Kuprooxyd ausscheidet, während die Weinsäure oxydiert wird. Wie Byk[1]) gefunden hat, ist aber die Fehlingsche Lösung nicht für die im Orange absorbierten Strahlen, welche die blaue Farbe der Lösung bedingen, empfindlich, sondern nur für Ultraviolett, wobei gleichzeitig ein dieser Empfindlichkeit entsprechendes Absorptionsband gefunden wurde. Nun ist wohl die Zahl derjenigen Stoffe, welche für kurzwelliges Licht empfindlich sind, weit größer als die Zahl derer, welche durch langwelliges Licht chemisch verändert werden. Diese Tatsache schließt jedoch kein Verständnis des sonderbaren Verhaltens der Fehlingschen Lösung in sich, und es fragt sich deshalb: Warum ist die Fehlingsche Lösung nur für Ultraviolett, nicht aber für das gleich stark absorbierte orange Licht empfindlich?

Vergegenwärtigen wir uns, was eigentlich dabei geschieht. Das Kupfer wird reduziert, d. h. es verliert eine positive Ladung pro Atome. Stellen wir uns auf dem Boden der Elektronenlehre, so besagt das, daß das Kupfer ein Elektron aufnimmt. Nun ergibt sich aber der zwingende Schluß, daß dieses Elektron nicht eher vom Kupfer aufgenommen werden kann, als es irgendwo freigemacht worden ist. Die erste Wirkung des Lichtes muß somit in der Los-

lösung eines Elektrons bestehen, und diese Loslösung kann nur am Weinsäurerest stattfinden, der dabei oxydiert wird. Die primäre Wirkung des Lichtes muß also in der Oxydation des Weinsäurerestes bestehen, wobei ein Elektron freigemacht wird. Nun hat Byk[2]) in einer späteren Arbeit nachgewiesen, daß das Absorptionsband im Ultraviolett eben vom Weinsäurerest herstammt, während das orange Absorptionsband vom Kupfer verursacht wird. Es wird danach verständlich, daß die Lichtwirkung eben im Ultraviolett, wo der primäre lichtempfindliche Stoff seine Absorption hat, stattfinden muß, nicht aber im Orange, wo die Absorption eine rein thermische ist.

Das hier gewonnene Ergebnis läßt sich verallgemeinern. Bei photochemischen Vorgängen von derselben Art wie der oben besprochene, also bei Oxydations-Reduktionsvorgängen, muß die primäre Lichtwirkung stets in einer Loslösung eines Elektrons, also in einer Oxydation, bestehen, worauf das freigewordene Elektron von einem zweiten Stoffe, der dabei reduziert wird, chemisch gebunden wird. Bei photochemischen Oxydations-Reduktionsprozessen ist somit der oxydable Stoff stets der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil, und die Farbenempfindlichkeit des Gemisches (oder des Komplexes) ist durch die Absorption des oxydablen Stoffes bestimmt.

Außer dem oben besprochenen liegen eine ganze Reihe von Beispielen vor, welche die Anwendung des Satzes illustrieren:

1. Sämtliche Oxydationen durch freien Wasserstoff, welche im sichtbaren oder benachbarten ultravioletten Lichte beschleunigt werden. Der Sauerstoff besitzt für diese Wellenlängen überhaupt keine meßbare Absorption, und die Empfindlichkeit muß somit dem oxydablen Stoffe zugerechnet werden. Als Beispiele nenne ich die Oxydation von Jodion (blau), Schwefelion (rot), Sulfition (rot), Pyrogallol, Kuprochlorid, Ferrosalze. Betreffs der Ferrosalze habe ich beobachtet, daß ihre Oxydation durch Sauerstoff im Lichte einer Quarz-Quecksilberlampe sehr stark beschleunigt verläuft. Die Oxydation geht aber gleich schnell vor sich, ob die Lösung in einem Quarz-Reagenzglas oder einem Uviolglas befindlich ist. Da der Sauerstoff für die vom Uviolglase durchgelassenen Strahlen nicht empfindlich ist, muß die Empfindlichkeit dem Ferrosalze zugeschrieben werden. Die nähere Untersuchung dieser Reaktion ist jetzt im Gange.

2. Die Sensibilisierung von Quecksilberchlorid oder der Eder-

schen Flüssigkeit durch Eosin oder Erythrosin,[3]) die dadurch oxydiert werden, während das Quecksilbersalz reduziert wird.

3. Die Mischung von Chinin und Chromsäure. Wie Luther und Shannon Forbes[4]) gezeigt haben, kommt es in diesem Falle einzig und allein auf die Absorption des Chinins, also des oxydablen Stoffes an.

Die Chromatgelatine bildet anscheinend eine Ausnahme von der erwähnten Regel, insofern als die Empfindlichkeit tatsächlich im Absorptionsbereiche des Bichromats liegt, das ja beim Prozesse reduziert wird. Betrachtet man aber die Reaktionsgleichung:

$$2\,K^{\cdot} + Cr_2O_7'' = Cr_2O_3 + K_2O + 3\,O$$

so zeigt sich, daß es eben das Bichromation ist, das beim Belichten zwei Elektronen verliert, d. h. vorübergehend bis zur Überchromsäure oxydiert wird, ganz wie man es ja bei der Elektrolyse einer Bichromatlösung annehmen muß. Daß dann nachher die Überchromsäure bis zu Chromoxyd reduziert wird, hängt ja doch nur von der Anwesenheit eines Reduktionsmittels, der Gelatine, ab. Daß die Verhältnisse bei der Mischung Chinin-Chromsäure anders liegen, hängt offenbar davon ab, daß das Chinin, wie Luther und Shannon Forbes gezeigt haben, beim Belichten sehr schnell in eine besondere „Lichtform" übergeht, daß es also lichtempfindlicher als die Chromsäure ist.

Für diejenigen Prozesse, bei welchen freie Halogene mit Wasserstoff, Kohlenoxyd, Wasser oder organische Kohlenwasserstoffe reagieren, liegt die Vermutung sehr nahe und ist auch mehrfach ausgesprochen worden, daß die „Primärbelichtung" des Chlors eine Abspaltung von Elektronen bewirkt, daß das Chlor also, gleichwie das Bichromat, primär ein sehr unbeständiges Oxydationsprodukt bildet, das sich dann nachher mit anderen Stoffen vereinigt, oder durch dessen freiwilligen Zerfall die Umwandlungen anderer Stoffe (z. B. das Ozon[5]) durch Koppelung beschleunigt werden.

Wenn man somit mit einiger Berechtigung annehmen darf, daß die primäre Lichtwirkung bei einem Oxydations-Reduktionsprozeß stets in einer Oxydation des oxydablen Stoffes besteht, lassen sich weiter einige allgemeine Sätze ableiten.

Erstens müssen sämtliche oxydable Stoffe oder Stoffgruppen, welche eine selektive Absorption aufzeigen, mehr oder weniger lichtempfindlich sein. Eine ähnliche Auffassung (ohne daß jedoch das Hauptgewicht auf den oxydablen Stoff ge-

legt worden ist) ist schon mehrfach vermutungsweise ausgesprochen worden,[6]) erhält aber erst hier eine nähere Begründung. Das Gesetz von Grotthuss läßt sich somit für oxydable Stoffe umkehren.

Um weiter zu gelangen, muß erst eine Definition von „Lichtempfindlichkeit" geschaffen werden. Unter diesem Worte versteht man jetzt recht verschiedene Dinge. Man rechnet z. B. gewöhnlich die Bromsilbergelatine für lichtempfindlicher als die Chromatgelatine, obwohl eine Lichtmenge, welche in letzterer eine sehr meßbare Menge von Chromoxyd bilden kann, in erstere eine kaum nachweisbare Stoffumwandlung hervorruft. Die wässerige Lösung von Ferrichlorid, die bisher für unempfindlich gehalten wurde, zeigt sich bei Anwendung der Ederschen Flüssigkeit als Entwickler[7]) als ebenso lichtempfindlich als z. B. das Ferrioxalat in der gewöhnlich benutzten Konzentration. Wie diese Beispiele zeigen, hängt die „Lichtempfindlichkeit" eines Stoffes in erster Linie von der Feinheit der Mittel ab, mit deren Hilfe man jederzeit eine Änderung des Stoffes nachweisen kann, also von einem ganz sekundären, analytischen Vorgang.

Für die hier dargelegte Auffassung liegt es am nächsten, die Lichtempfindlichkeit als die Arbeit zu definieren, welche für die Abtrennung eines Elektrons aufgewendet werden muß; diese Definition wird im folgenden benutzt werden. Für gleiche absorbierte Energiemengen wird die Lichtempfindlichkeit somit der Haftintensität umgekehrt proportional, dem Reduktionspotential annähernd proportional sein müssen.

Wenn nun bei der Belichtung kein Oxydationsmittel, sondern nur ein oxydabler Stoff anwesend ist, so wird sehr bald ein stationärer Zustand erreicht werden (Primärbelichtung), die von der Lichtstärke abhängt, und die je nach der Zustandsform schneller oder langsamer abklingt, wenn die Belichtung aufhört.[8]) Ist aber ein Oxydationsmittel vorhanden, so muß der Verbrauch der freigewordenen Elektronen in erster Linie von der Geschwindigkeit abhängen, womit das Oxydationsmittel seine Wirkung zu entfalten vermag, nicht aber vom Oxydationspotential, das in diesem Zusammenhang unwesentlich ist. Die Berechtigung dieser Schlußweise wird dadurch nicht beeinträchtigt, daß die Ursache der verschiedenen Oxydationsgeschwindigkeiten der Oxydationsmittel vorläufig ganz unbekannt ist.

Es kann dann die Geschwindigkeit bei der Primärbelichtung

entweder größer oder kleiner als die Oxydationsgeschwindigkeit des Oxydationsmittels sein. Im ersten Falle muß die Lichtempfindlichkeit mit der Oxydationsgeschwindigkeit steigen, im zweiten Falle davon unabhängig sein, d. h. sämtliche Mischungen (oder Verbindungen) des oxydablen Stoffes mit verschiedenen Oxydationsmitteln müssen die gleiche Empfindlichkeit haben. Fälle der letzten Art sind mir nicht bekannt, was darauf hindeuten könnte, daß die Geschwindigkeit, mit welcher die primäre Loslösung des Elektrons vor sich geht, eine große ist, wie es ja auch die Erfahrung zeigt (Chlor, Ferro- und Ferricyankalium in ihrer Wirkung auf H_2O_2, Bromsilbergelatine etc.). Für den ersten Fall finden sich aber zahlreiche Beispiele. Man vergleiche z. B. die reine Edersche Flüssigkeit, die vielleicht im äußersten Ultraviolett eine schwache Eigenempfindlichkeit besitzt, mit dem Ferrioxalat oder Manganioxalat oder die Katalyse der Ederschen Flüssigkeit mit verschiedenen Oxydationsmitteln, von welchen die schnell wirkenden, wie Ferrisalze, Permanganate, Goldchlorid und Platinchlorid eine starke Beschleunigung hervorrufen, während die langsamen Oxydationsmittel wie Jodsäure, Kaliumbromat und Ammoniumpersulfat nur schwach katalysieren.

Als spezielle Anwendung dieser Betrachtung erscheint der Satz, daß jeder lichtempfindliche Oxydations-Reduktionsvorgang, bei welchem das Oxydationsmittel langsamer als der freie Sauerstoff oxydiert, durch Sauerstoff gehemmt werden muß (wenn Koppelung nicht stattfindet; siehe unten). Betrachtet man z. B. die organischen Kohlenwasserstoffe als sehr langsame Oxydationsmittel, so wird dadurch die Sauerstoffhemmung bei den Photochlorierungen verständlich. Von dieser wahren Sauerstoffhemmung wohl zu unterscheiden ist die scheinbare Sauerstoffhemmung, die z. B. beim Ferrioxalat vorhanden ist, wo der Sauerstoff nur dadurch wirkt, daß er das eine Reaktionsprodukt (das Ferrooxalat) wieder zum ursprünglichen Stoff zurückverwandelt.

Es läßt sich weiter einige Fingerzeige für die Art der photochemischen Katalysatoren geben. Ein photochemischer Katalysator kann entweder den rein primären Lichtprozeß, also die Loslösung von Elektronen, oder den sekundären, rein chemischen Prozeß beeinflussen.

In einer ersten Gruppe kommen:

1. Sämtliche Einflüsse, welche die Loslösung des Elektrons direkt erleichtern, d. h. die Haftintensität vermindern können, z. B.

der Einfluß des Lösungsmittels (Dielektrizitätskonstante), Komplexbildung usw. Beispiele sind wahrscheinlich die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit vieler Metallverbindungen durch Lösen in organischen Lösungsmitteln [14]); die sensibilisierende Wirkung von Kaliumchlorid auf Quecksilberchlorid.

2. Jede Erhöhung der Konzentration des lichtempfindlichen Stoffes durch Gleichgewichtverschiebung. Von den vielen hierher gehörigen Vorgängen nenne ich nur die Wirkung von Säuren auf die Empfindlichkeit von Jodidlösungen.

3. Die Wirkung von Stoffen, welche die losgelösten Elektronen schneller als vorher verbrauchen können, d. h. schneller oxydierende Stoffe als das ursprünglich vorhandene Oxydationsmittel. Der beschleunigte Verlauf des neuen Oxydations-Reduktionsprozesses kann dann entweder durch Komplexbildung oder durch Koppelung auf den ursprünglichen, langsamen Vorgang übertragen werden. Beispiele sind die Eisenkatalyse der Ederschen Flüssigkeit, die Wirkung von Metallsalzen auf die Oxydation von organischen Säuren mit freiem Sauerstoff, die Eisenkatalyse des Kaliumkupferoxalates [9]) und viele andere.

In diesen drei Fällen findet nur insofern eine optische Sensibilisierung statt, als die Absorptionskurve des lichtempfindlichen Stoffes durch Komplexbildung oder durch den Einfluß des Lösungsmittels etwas verschoben werden kann. Die Sensibilisatoren dieser drei Abteilungen brauchen nicht lichtempfindlich zu sein.

4. Die Wirkung von Stoffen, welche leichter oxydierbar, also bei gleicher Absorption lichtempfindlicher als die ursprünglichen oxydablen Stoffe sind. Diese höhere Lichtempfindlichkeit braucht natürlich nicht dem isolierten Sensibilisator eigen zu sein, sondern sie kann ebensogut erst durch die Anwesenheit der übrigen Bestandteile des Reaktionsgemisches bedingt werden. Wie im vorigen Fall kann auch hier der schnellere Vorgang durch Komplexbildung oder durch Koppelung seine Wirkung auf den ursprünglichen Prozeß übertragen.

In diesem Falle findet eine ausgesprochene optische Sensibilisierung statt, indem die Lichtempfindlichkeit hauptsächlich dem leichter oxydablen Sensibilisator zukommt. Es gehören hierher sämtliche bisher bekannte Fälle von optischer Sensibilisierung (z. B. der Bromsilbergelatine, der Ederschen Flüssigkeit, des Jodwasserstoffs) durch Farbstoffe. Die dazu geforderte große Lichtempfindlichkeit einer Reihe von Sensibilisatoren sind durch die Untersuchungen von Gold-

mann,[10]) Luther und Shannon Forbes,[4]) mir[7]) u. a. dargetan. Es gehören weiter in diese Gruppe Erscheinungen wie die Erhöhung der Ausbleichgeschwindigkeit vieler Farbstoffe durch Oxalate, oder die Sensibilisierung von Ferri-, Kupri-, Mangani- und Merkurisalze durch leicht oxydable, organische Säuren, oder die Sensibilisierung des Ozons durch das stark lichtempfindliche Chlor usw.

Für diejenigen photochemischen Sensibilisierungen der Abteilungen 3 und 4, bei welchen eine Komplexbildung eintritt, ergibt sich als notwendige Folgerung, daß die Sensibilisierung eine gegenseitige sein muß, dann die Zerfallsgeschwindigkeit des Komplexes hängt sowohl von der Lichtempfindlichkeit des oxydablen Stoffes als auch von der Oxydationsgeschwindigkeit des Oxydationsmittels ab. Beispiele hierfür sind die gegenseitige Sensibilisierung von Eosin, resp. Erythrosin und Quecksilberchlorid, von mehrwertigen Metallsalzen und organischen Säuren.

Um die Art eines photochemischen Katalysators schnell angeben zu können, konnte man sie nach der hier gegebenen Einleitung als 1. physikalische, 2. Massenwirkungs-, 3. Oxydations- und 4. Reduktions-Sensibilisatoren bezeichnen.

In einer zweiten Gruppe kommen sämtliche Katalysatoren, welche auch im Dunkeln beschleunigen, also „Dunkel-Sensibilisatoren". Es findet hier natürlich gar keine optische Sensibilisierung statt.

Die Berechtigung dieser Zweiteilung wird durch die bekannte Tatsache gestützt, daß die Lichtreaktionen im allgemeinen ganz andere Katalysatoren als die zugehörigen Dunkelreaktionen besitzen.

Die Fähigkeit des Lichtes, aus den Stoffen Elektronen abzutrennen, also lichtelektrisch erregend zu wirken, steigt bekanntlich mit der Brechbarkeit sehr stark an. Es findet darin die bekannte Tatsache seine Erklärung, daß die Häufigkeit photochemischer Wirkungen mit abnehmender Wellenlänge des erregenden Lichtes sehr stark zunimmt. Das äußerste Ultraviolett vermag deshalb chemische Wirkungen bei solchen Stoffen hervorzubringen, welche für sich gar keine Fähigkeit zur Abtrennung von Elektronen besitzen, also nicht freiwillige Vorgänge zu erzwingen. Es stimmt dies aufs beste mit der Erfahrung überein, die zeigt, daß fast sämtliche bisher bekannte reversible Lichtprozesse nur im äußersten Ultraviolett vor sich gehen können (z. B. Sauerstoff-Ozon, Anthrazen-Dianthrazen, die Spaltung des Schwefelsäureanhydrids und des Chlorwasserstoffs usw.).

Die einzigen, mir bekannten Ausnahmen bilden die Umwandlung des Selens und die Kohlensäureassimilation. Für das Selen ist erstens die Natur der Umwandlung noch vollständig unbekannt, und zweitens kennt man ja auch andere Stoffe, z. B. die Alkalimetalle, welche durch langwelliges Licht stark lichtelektrisch erregt werden. Betreffs der Kohlensäureassimilation zeigen die neuen Versuche von D. Berthelot und Gaudechon,[11]) sowie Stoklasa und Zdobnicky,[12]) daß das Kohlendioxyd durch Wasserstoff in ultraviolettem Lichte zum Formaldehyd reduziert werden hann. Ersetzt man aber den Wasserstoff durch ein stärker wirkendes Reduktionsmittel wie Chlorophyll, so wird die Reaktion für die Absorption des Chlorophylls sensibilisiert. Ein ähnliches Beispiel bietet die reversible Umwandlung des Acridins in Diacridin, die durch Zusatz von Oxalaten sehr stark beschleinigt wird.[13])

Die im vorhergehenden dargelegte Auffassung deckt sich in vielen einzelnen Punkten mit den Ausführungen von verschiedenen Chemikern und Physikern, wie Bancroft, Stark, Joly, Luther, Weigert, Byk, Goldmann u. a. Soviel mir bekannt, ist jedoch bisher nicht die spezielle Bedeutung des oxydablen Stoffes gewürdigt worden, wodurch eben die Theorie eine übersichtliche und handliche Form erhält. Sie soll nur als eine Arbeitshypothese aufgefaßt werden, die aber schon in ihrer jetzigen Form eine Unmenge von Fragestellungen bietet, welche sämtlich der experimentellen Untersuchung zugänglich sind.

Zusammenfassung.

1. Bei photochemischen Oxydations-Reduktionsprozessen ist der oxydable Stoff der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil, der auch die Farbenempfindlichkeit bestimmt.

2. Der Satz von Grotthuss läßt sich für oxydable, selektiv absorbierende Stoffe umkehren.

3. Die Lichtempfindlichkeit des oxydablen Stoffes hängt nur von seiner Haftintensität ab.

4. Für einen gegebenen oxydablen Stoff hängt die Geschwindigkeit des Lichtprozesses von der Oxydationgeschwindigkeit des Oxydationsmittels ab.

5. Eine Einteilung des photochemischen Sensibilisatoren wird gegeben.

Literatur und Anmerkungen.

1) A. Byk, Zeitschr. f. physik. Chemie. **49.** 681. 1904.
2) Zeitschr. f. phys. Chemie. **61.** 5. 1908.
3) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 214. 1911.
4) Journ. amer. chem. Soc. **31.** 770. 1909.
5) F. Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie. **14.** 591. 1908.
6) z. B. von Bodländer: „Über langsame Verbrennung", S. 404. 1899.
7) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 219, 220. 1911.
8) Vgl. Weigert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **43.** 953. 1910.
9) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. II. 23.
10) Inaug.-Diss. Leipzig 1908.
11) Compt. rend. **150.** 1690. 1910.
12) Chem. Ztg. **1910.** 945.
13) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 219. 1911.
14) Siehe auch die während der Korrektur erschienene Arbeit Plotnikows (Zeitschr. f. physik. Chemie **75.** 396. 1910) über die Oxydation des Jodoforms. Die Geschwindigkeitskonstanten sind den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel fast ohne Ausnahme antibat.

Köbenhavn, November 1910.

(Eingegangen am 19. November 1910.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

H. Harting. Optisches Hilfsbuch für Photographierende. 180 S. mit 56 Fig. im Text. Berlin 1909, Gustav Schmidt. M. 4,50.

Es ist eine bedauerliche Tatsache, daß die photographische Kamera im allgemeinen wenig kritisch gehandhabt wird; viele Naturwissenschafter kennen die Eigenschaften der Objektive nicht viel genauer, als der amtliche Fleischbeschauer diejenigen des Mikroskops. Die Folgen sind ungeeignete Wahl der abbildenden Systeme und unzulängliche Ausnutzung ihrer Leistungsfähigkeit. Das vorliegende Buch führt in elementarer, weiten Kreisen faßlicher Weise in die geometrisch-optischen Grundsätze ein, auf denen die Konstruktion und die Wirkung der photographischen Objektive beruhen. Die Ausbreitung des Lichtes, die für die Lehre von der Zentralprojektion fundamentalen Eigenschaften der Lochkammer, die Spiegelung und Brechung des Lichtes und die Linsengesetze werden sachgemäß dargestellt; dann folgen klar und anschaulich gehaltene Kapitel über sphärische Abweichung, Koma, Astig-

matismus und Bildfeldwölbung, über die Abbesche Theorie der Strahlenbegrenzung und Orthoskopie, über Helligkeitsverhältnisse, Tiefenschärfe und Farbenabweichung; schließlich werden Ausführungen über die hauptsächlichen Objektivtypen gebracht, die den Interessenten aufs beste orientieren und über die wichtigsten Fragen bezüglich der spezifischen Leistungen der einzelnen Systeme informieren.

Der Verf. hat die schöne Monographie für Liebhaber- und Berufsphotographen geschrieben; aber jeder Naturwissenschafter wird aus ihr reiche Anregung und Kenntnisse schöpfen. Es wäre freudig zu begrüßen, wenn der Verf. ein größeres, für den Physiker und Chemiker berechnetes Werk in ähnlicher Stoffanordnung schaffen wollte.

Karl Schaum.

Alfred Neumann und **F. Staeble.** Das photographische Objektiv. 145 S. mit 56 Abb. und 11 Tabellen. Leipzig 1909. Ed. Liesegang (M. Eger). (Photogr. Bücherschatz. Bd. VIII.) M. 2,50.

Die Verf. haben sich mit Erfolg bemüht, ohne Aufwand mathematischer Hilfsmittel, ohne Einseitigkeit und dabei doch auf engem Raum die Theorie des photographischen Objektives zu entwickeln. Die beigegebenen Aufnahmen sind instruktiver als es lange Ausführungen sein könnten, und die Tabellen erleichtern dem Leser in hohem Maße die Berechnung der zur Konstantenbestimmung usw. ausgeführten Messungen. Das Buch ist jedem, der sich ernstlich mit der Photographie beschäftigt, bestens zu empfehlen; bei photographischen Übungen wird es mit gutem Erfolg verwendet werden.

Karl Schaum.

Hans Schmidt. Die photographische Praxis. Handbuch für die Ausübung der Photographie. 319 S. mit 127 Fig. im Text, 14 Tabellen, 1 Farbtafel und 1 Bildmesser. Berlin 1909, Union Deutsche Verlagsgesellschaft. M. 3,—.

Die Darlegungen des Verf.'s lassen auf Schritt und Tritt erkennen, daß hier ein Autor Anleitungen für photographische Arbeiten gibt, dem reichste eigene Erfahrung auf allen einschlägigen Gebieten zur Seite steht. Sowohl die Beschreibungen und Prüfungsvorschriften für die Kamera und ihren Zubehör, wie die Schilderung der geometrisch-optischen Grundlagen der Bildentstehung und die Anleitungen zur Untersuchung der Objektiveigenschaften bzw. -Konstanten, wie auch schließlich der photographisch-chemische Teil sind sachgemäß, dabei sehr elementar durchgeführt und bei ihrer Gründlichkeit und Ausführlichkeit aufs beste geeignet, bei praktischen Übungen dem Lehrer und dem Schüler die Arbeit wesentlich zu erleichtern. Aber auch jedem, der sich selbständig mit den photographischen Methoden vertraut machen will, wird das Buch ein zuverlässiger Ratgeber sein.

Karl Schaum.

Hans Spörl. Die Photographie in der Technik. Ein Leitfaden zur praktischen Anwendung der Photographie für technische Berufskreise. (Bibliothek d. gesamten Technik, Bd. 115.) 189 S. mit 48 Abb. im Text. Hannover 1909, M. Jänecke. M. 3,—.

Der vorliegende Leitfaden will „Die Anwendungen der Photographie zur bildlichen Wiedergabe von beruflichen Objekten der Architekten, Ingenieure, Bildhauer, Kunstgewerbler u. a. schildern". Dem Titel und dem Programm nach wird mancher eingehende Ausführungen über die Technik der Aufnahme von Gebäuden, Interieurs, Denkmälern, Maschinen, Erzeugnissen des Kunstgewerbes usw. erwarten; es werden jedoch eigentlich nur die photographischen Prozesse geschildert. Das Gebotene ist durchaus sachgemäß, wie es bei der reichen Erfahrung des Verf.'s nicht anders zu erwarten war; derartige Leitfäden gibt es aber bereits in recht stattlicher Zahl; ein Buch mit Darlegungen, die sich in der angedeuteten Richtung bewegten, wäre dagegen ein wirkliches Bedürfnis gewesen. Hoffentlich entschließt sich der Verf. bei einer Neuauflage den chemischen Teil erheblich einzuschränken und einen optischen anzugliedern.

Karl Schaum.

Curt Schmidt. Die Photographie im Dienste wissenschaftlicher Forschung. 222 S. mit 81 Abbildungen. (Naturw. Taschenbibliothek, Bd. 3.) Wien u. Leipzig, A. Hartleben. (o. J.) M. 2,—.

Das Bändchen enthält eine Reihe sachlich und anregend geschriebene Kapitel über wichtige Anwendungsgebiete der Photographie, wie z. B. astronomische und meteorologische Photographie, Spektro-, Mikro-, Röntgenphotographie u. a. Man kann nicht erwarten, daß eine Sammlung, der nur ein relativ geringer Raum zur Verfügung steht, das Riesengebiet der wissenschaftlichen angewandten Photographie auch nur annähernd zu skizzieren vermöchte; jedoch scheint es mir, daß durch eine glücklichere Auswahl bei gleichem Umfang mehr hätte geboten werden können. Die ja an und für sich sehr interessanten Erscheinungen der elektrischen Entladungsfiguren, der Wirkungen radioaktiver und photechischer Stoffe hätten ganz gut eine viel knappere Darstellung vertragen; ganz besonders gilt das von dem Kapitel „Nachtbilder, ein photographisches Rätsel", in dem die Zengerschen phosphorographischen und fluorographischen Aufnahmen geschildert werden und die Zengersche „Annahme elektrischer Ausströmungen aus den Bergspitzen gegen den Himmelsraum, bei denen die Bergspitzen die negativen Pole, die Kathoden, bilden . . . und das Kathodenlicht . . . die fluoreszierenden Schichten von Eis usw. . . erregt," zur Erklärung herangezogen sind. Auf diese Weise hätte Raum für unvergleichlich viel wichtigere wissenschaftliche Anwendungen der Photographie, z. B. für die Kinematographie, Photogrammetrie u. a. gewonnen werden können.

Karl Schaum.

G. H. Emmerich. Lexikon für Photographie und Reproduktionstechnik. 944 S. mit 36 Tafeln, 249 Einzelabbildg. und 414 Abbildg. im Text. Wien und Leipzig 1910, A. Hartleben. M. 10,—.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß für die weitverzweigten und für Wissenschaft, Kunst und Technik hochbedeutenden Gebiete der Photographie und Reproduktionstechnik ein Nachschlagewerk von der Gattung, wie sie für Mikroskopie, Elektrotechnik u. a. längst geschaffen ist, ein dringendes Bedürfnis darstellt. Man wird deshalb in allen interessierten Kreisen das Erscheinen des vorliegenden Werkes mit Freuden begrüßen, wenn man auch mit manchen Einzelheiten in den Ausführungen nicht einverstanden ist. — Die Liste der Mitarbeiter weist die Namen zahlreicher bekannter Forscher und Praktiker auf. — Das Werk wird bei selbständigen Arbeiten wie auch beim Unterricht beste Dienste leisten. Karl Schaum.

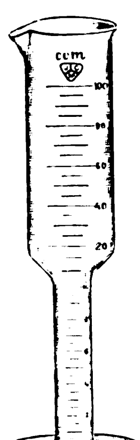
Kleine Mitteilungen.

Meß- und Verdünnungs-Zylinder.[1])

Von

M. v. Schwarz.

Das hier abgebildete Modell war ursprünglich zum Messen und Verdünnen von konzentrierten Entwicklern ausgedacht, aber wie Versuche gezeigt haben, eignet sich dieser Zylinder auch sonst sehr gut, besonders dann, wenn ein kleines Volumen z. B. einer ziemlich viskosen Flüssigkeit auf ein bestimmtes Maß „aufgefüllt“ werden soll. Da hier kein Umgießen, wie bei der bisherigen Verwendung von zwei verschieden großen Meßzylindern nötig ist, so kann leicht eine viel größere Genauigkeit erreicht werden.



Die Handhabung ist im besonderen auch noch dadurch vereinfacht, daß das Volumverhältnis 1 : 9 des unteren zum oberen Teil die nötigen Rechnungen speziell bei Herstellung von prozentualen Lösungen, sehr erleichtert. Der untere verjüngte Teil des Meßzylinders beeinträchtigt das Mischen kaum und bei besonders zähflüssigen Lösungen kann man dasselbe leicht durch Eintauchen eines unten verdickten Glasstabes befördern.

Salzburg, Dezember 1910.

1) Erhältlich bei: Johannes Greiner, München, Mathildenstraße Nr. 12. (D. R. G. M. 415 188).

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Metzger & Wittig, Leipzig.

IX. Band. Ausgegeben im April 1911. Heft 8.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,

a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 8.

Über Helligkeit und Tiefe insbesondere bei der naturgetreuen photographischen Abbildung.

Von

Alexander Gleichen,
Regierungsrat.

Mit 4 Figuren.

Erklärung der mathematischen Zeichen.

$B = \frac{\varrho'}{\varrho}$ das Vergrößerungsverhältnis in der E. P. und A. P.

$\beta = \frac{y'}{y}$ die Lateralvergrößerung in konjugierten Punkten.

c Constante in der Formel für die Helligkeit.

d Der Abstand der beiden Teilsysteme eines Teleobjektivs.

$D = \frac{1}{\varphi}$ Brechkraft eines Objektivs in Dioptrien.

e Abstand der Vorderblende von der Objektivlinse.

f Vordere Brennweite des Auges.

φ Brennweite des Objektivs.

φ_1 und φ_2 Brennweiten der beiden Glieder eines Teleobjektivs.

H Helligkeit.

H_0 Helligkeit für Einstellung auf Unendlich.

K Vorübergehend eingeführte Konstante in der Helligkeitsformel.

l Entfernung des Auges S_{II} vom Photogramm.

$L = \frac{1}{l}$ Refraktion des das Photogramm betrachtenden Auges S_{II}.

m Zahl, welche angibt, wie oft das Photogramm nachträglich vergrößert ist.

n und n' Brechungsexponenten im Objekt- und Bildraum.

w_0 Physiologischer Grenzwinkel.

q Entfernung des scharf eingestellten Objektes vom Mittelpunkt der E. P.

q_1 Entfernung desjenigen Objektpunktes vom Mittelpunkt der E. P., der infolge der Tiefe gerade noch scharf erscheint. Diese Entfernung wird mit $(q_1)_v$ resp. $(q_1)_h$ bezeichnet, je nachdem der vordere oder hintere dieser Punkte gemeint ist.

$R = \frac{1}{q}$ Reziproke Entfernung des scharf eingestellten Objektes vom Mittelpunkt der E. P. des Objektivs, zugleich Refraktion eines Auges S_{II} am Orte der E. P., das das Objekt fixiert.

ϱ und ϱ' Radien der als kreisförmig vorausgesetzten Ein- u. Austrittspupille (E. P. und A. P.) des Objektivs.

$S = (q_1)_h - (q_1)_v$ Tiefenstrecke, d. h. die auf der optischen Achse gemessene Breite desjenigen objektseitigen Raumgebietes, das noch relativ scharf auf dem Photogramm erscheint.

$\sigma = \frac{1}{S}$ Reziproker Wert der Tiefenstrecke.

T Dioptrische in Dioptrien gemessene Tiefe.

T_v und T_h Dioptrische Vorder- und Hintertiefe, die ihren absoluten Werten nacheinander gleich sind.

x Entfernung des Objektes vom vorderen Brennpunkt des Objektivs.

x_0 Entfernung des vorderen Brennpunktes des Objektivs vom Mittelpunkt der *E. P.*

y Objektgröße.

y' Größe des vom Objekt entworfenen Bildes.

z Radius des Zerstreuungskreises.

z_0 Radius des größten Zerstreuungskreises, der auf dem Photogramm keine Unschärfe erzeugt.

§ 1. Die Helligkeit bei der photographischen Aufnahme. Allgemeine Formel.

In der „Einführung in die medizinische Optik", Leipzig 1904, habe ich auf Seite 141 u. f. die strenge Formel entwickelt, nach der die Flächenhelligkeit[1]) bei einem zentrierten optischen System, zu denen als Spezialfall auch die photographischen Objektive gehören, in der Nähe der Achse zu berechnen ist. Für die Helligkeit H findet sich dort auf S. 142, Gleichung (12) der Ausdruck.[2])

$$H = \frac{c \cdot \varrho^2}{\varphi^2}\left(\frac{x}{x + x_0}\right)^2. \tag{1}$$

In diesem Ausdruck bedeuten

c eine Konstante, die von den auf das optische System bezüglichen Größen unabhängig ist und nur von der Beleuchtungsstärke des Objektes abhängt,

ϱ den Radius der Eintrittspupille (A. P.) des Systems,

φ die vordere Brennweite des Systems,

x die Entfernung des strahlenden Objektes vom vorderen Brennpunkt des Systems,

x_0 die Entfernung des vorderen Brennpunktes F des Systems vom Mittelpunkt R der Eintrittspupille des Systems.

In der Figur 1 sind die betreffenden Verhältnisse näher erläutert.

Im Punkte P befindet sich ein achsensenkrechtes Objekt y, das

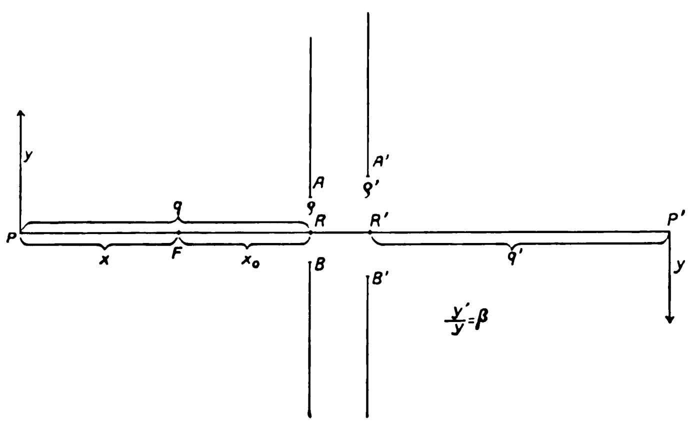
bei P' das achsensenkrechte Bild y' erzeugt. Die Mittelpunkte der E. P. und A. P. sind mit R und R' bezeichnet und die Radien der E. P. und A. P. sind:

$$RA = RB = \varrho$$
$$R'A' = R'B' = \varrho'$$

Punkt F stellt den vorderen Brennpunkt des Systems vor, so daß also

$$PF = x$$
$$\text{und} \quad RF = x_0 \quad \text{ist.}$$

Bezeichnet man noch in bekannter Weise das Verhältnis von



Figur 1.

Bildgröße y' zur Objektgröße y mit β, so ist nach einer Grundformel der Dioptrik:

$$\beta = \frac{\varphi}{x} \cdot \qquad (2)$$

Ferner hat man, wenn man das Verhältnis des Radius ϱ' der Austrittspupille (A. P.) zum Radius ϱ der E. P.

$$\frac{\varrho'}{\varrho} = B \qquad (3)$$

setzt, zufolge der Gleich. (20) auf S. 81 der Einf. in die med. Optik

$$x_0 = \frac{\varphi}{B} \cdot \qquad (4)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (2) und (4) wird Gleichung (1).

$$H = c \cdot \left(\frac{\varrho}{\varphi}\right)^2 \left(\frac{1}{1 + \frac{\beta}{B}}\right)^2. \tag{5}$$

Für entferntere Objekte wird $\beta = 0$ und der Einfluß der Größe B, welche wesentlich durch die Blendenstellung bedingt ist, fällt ganz heraus. Gleichung (5) wird im letzteren Falle:

$$H_0 = c \cdot \left(\frac{\varrho}{\varphi}\right)^2.$$

Da der Ausdruck

$$\frac{2\varrho}{\varphi} = M \tag{6}$$

das sogenannte Öffnungsverhältnis darstellt, so hat man den bekannten Satz:

Die Helligkeit eines photographischen Objektivs ist für sehr entfernte Objekte dem Quadrat des Öffnungsverhältnisses proportional.

Für nahe Objekte, bei denen als β von Null verschiedene Werte annimmt, macht sich unter Umständen der Einfluß der Blendenstellung stark bemerkbar. Für symmetrische Objektive, bei denen die wirksame Blende im Symmetriepunkt steht und solchen, bei denen der Wert von B ganz oder doch nahezu der Einheit gleich ist, hat man für die Helligkeit den Ausdruck

$$H = c \cdot \frac{\varrho^2}{\varphi^2} \cdot \left(\frac{1}{1 + \beta}\right)^2.$$

Findet z. B. Abbildung auf gleiche Größe statt, so ist $\beta = 1$ und es wird

$$H = c \cdot \frac{\varrho^2}{\varphi^2} \cdot \frac{1}{4},$$

so daß also die Helligkeit gleich dem vierten Teil von derjenigen bei sehr entferntem Objekt ist.

Der Wert B in Gleichung (5) kann jedoch infolge der Blenden stellung verhältnismäßig bedeutende Werte annehmen, wodurch die Helligkeit stark beeinträchtigt wird, wie wir an einigen Beispielen zeigen wollen.

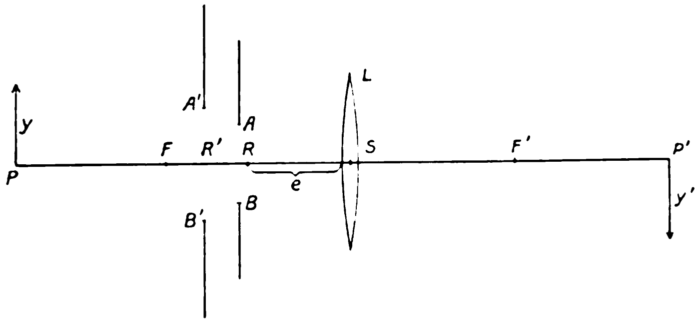
§ 2. Die Helligkeit in ihrer Abhängigkeit von der Blendenstellung.

Sei z. B. in Figur 2 L eine Landschaftslinse, die wir als dünne Linse ansprechen wollen, mit Vorderblende dargestellt.

Es seien wieder F und F' vorderer und hinterer Brennpunkt. Die Vorderblende stehe bei R innerhalb der Brennweite der Linse und habe die Öffnung $AB = 2\varrho$. Das von der Linse entworfene virtuelle Bild $A'B' = 2\varrho'$. Diese Blende stellt die Austrittspupille bei R' dar. Der Quotient

$$\frac{\varrho}{\varrho'} = \frac{1}{B} \tag{7}$$

ist im vorliegenden Falle kleiner als die Einheit, und man erkennt, daß in Gleichung (5) für gegebene Werte von ϱ, φ und β der Nenner kleiner wird, als wenn wir der Größe B den Wert Eins gegeben haben. Stellen wir uns jetzt vor, daß unsere Linse L scharf ein-



Figur 2.

gestellt sei auf ein nahes Objekt y bei P (Figur 2) und daß auf der Mattscheibe bei P' das Bild y' erscheint und tun wir nichts weiter, als führen die Blende von R aus nach y zu, wobei wir den Blendendurchmesser konstant gleich 2ϱ lassen, so ändert sich in Gleichung (5) lediglich die Größe B und entsprechend die Helligkeit H.

Setzt man die Entfernung der Blende vom Linsenscheitel S

$$RS = e,$$

so findet man nach den Regeln über dünne Linsen, wenn φ die Brennweite der Linse L ist

$$\frac{1}{B} = 1 - \frac{e}{\varphi}\,. \tag{8}$$

Bezeichnen wir noch für einen Augenblick die Helligkeit, welche unsere Linse mit demselben Radius ϱ der Blende für sehr entfernte Objekte haben würde, mit H_0, so liefert Gleichung (5).

$$H = H_0 \cdot \left(\frac{1}{1 + \beta\left(1 - \frac{e}{\varphi}\right)} \right)^2 .$$

Als Beispiel wählen wir die Abbildung auf gleiche Größe und setzen also $\beta = 1$, wodurch die letzte Gleichung wird:

$$H = H_0 \cdot \left(\frac{1}{2 - \frac{e}{\varphi}} \right)^2. \qquad (9)$$

Für $e = o$, d. h. wenn die Blende sich unmittelbar an der Linse L befindet, kämen wir wieder zu dem schon oben erwähnten Wert $\frac{H_0}{4}$ zurück. Für φ wählen wir beispielsweise den Wert

$$\varphi = 20 \text{ cm}$$

und lassen nun, dem e immer größere Werte gebend, die Blende nach y hin wandern; dann ergibt sich eine beständige Zunahme der Helligkeit, welche den Wert H_0 erreicht, wenn die Blende im Brennpunkt F angelangt ist, und sich (theoretisch wenigstens) bis ins Unendliche steigert, wenn die Blende sich am Ort des Objektes befindet. In der nachfolgenden Tabelle sind für eine Anzahl von Werten e die zugehörigen Werte $\frac{1}{B}$ und die zugehörigen Helligkeiten angegeben für $\beta = 1$ und $\varphi = 20$ cm, wobei der Wert H_0 als Einheit angenommen wird.

Tabelle A.

Abbildung auf gleiche Größe.

$\varphi = 20$ cm. Öffnungsverhältnis $^1/_{10}$.

q in cm	e in cm	$\frac{1}{B}$	H für $H_0 = 1$	Dioptrische Tiefe in Dioptrien	Tiefenstrecke in mm
40	0	1	0,25	0,025	4
39	1	0,95	0,263	0,0255	3,9
37	2	0,9	0,277	0,0264	3,7
30	10	0,5	0,444	0,033	3
25	15	0,25	0,64	0.040	2,5
20	20	0	1	0,05	2
10	30	−0,5	4	0,1	1
5	35	−0,75	16	0,2	0,5
0	40	−1	∞		0

Aus der Vertikalreihe für e und H der Tabelle erkennt man, wie die Helligkeit durch die Blendenstellung beeinflußt wird. Bemerkt sei noch einmal ausdrücklich, daß selbstverständlich in jeder der hier in Frage kommenden Stellungen der Vorderblende die letztere

auch wirklich die Aperturblende sein muß, d. h. daß diese Blende vom Achsenobjektpunkt P aus unter kleinerem Gesichtswinkel erscheinen muß als der Rand der Linse L. Dieses setzt unter Umständen eine ziemlich beträchtliche Öffnung von L voraus, für den Fall nämlich, daß P der Blende relativ nahe liegt. Rückt die Blende ganz nahe an P heran, so muß, damit die Blende immer noch die Rolle der Aperturblende spielt, die Linsenöffnung ganz außerordentlich große Werte annehmen. Hierdurch erhält man eine anschauliche Vorstellung davon, weshalb die Helligkeit außerordentlich stark wächst, wenn sich die Blende dem Objekt stark nähert. Die letzteren Betrachtungen gelten natürlich nicht nur für eine dünne Linse, sondern überhaupt für jedes photographische Objektiv. Von besonderem Interesse ist noch der Fall, daß die Blende im vorderen Brennpunkt des Linse L steht. In diesem Falle ist nämlich laut Tabelle die Helligkeit bei Abbildung auf gleiche Größe gleich der Helligkeit für ferne Objekte. Es ist dies ein Spezialfall eines allgemeinen Satzes, der lautet:

Fällt bei einem photographischen Objektiv die Eintrittspupille in die vordere Fokalebene, so ist die Helligkeit des photographischen Bildes konstant für jede beliebige Objektentfernung.

Im letzteren Falle wird nämlich ϱ' unendlich groß und $\frac{1}{B} = \frac{\varrho}{\varrho'}$ sinkt zu Null herab, so daß in Gleichung (5) der Ausdruck $\frac{\beta}{B}$ herausfällt. Der Strahlengang der Hauptstrahlen wird in diesem Falle, wie man sich auszudrücken pflegt, telezentrisch für den Bildraum. Alle den Mittelpunkt der E. P. durchdringenden Hauptstrahlen laufen nach der Brechung durch das Objektiv, und zwar für jede Objektentfernung der optischen Achse parallel.

§ 3. Die Helligkeit des Teleobjektivs.

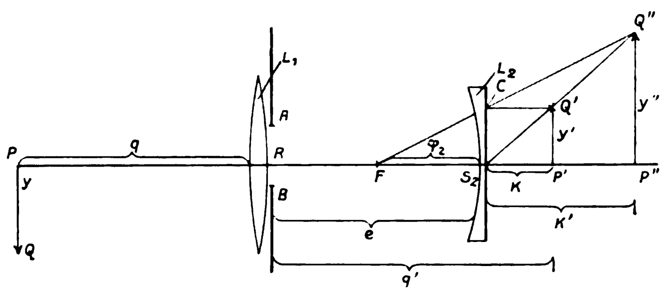
Als zweites Beispiel für den bedeutsamen Einfluß der Blendenstellung und damit der Größe B auf die Helligkeit bei nahen Objekten wählen wir das Teleobjektiv.

Die Gleichung (5) schreiben wir in der Form

$$H = H_0 \left(\frac{1}{1 + \frac{\beta}{B}} \right)^2, \tag{10}$$

indem wir annehmen, daß der Radius ϱ, Brennweite φ und demnach auch Öffnungsverhältnis M bei unseren Beispielen wieder unverändert bleiben sollen. Der Teleobjektiv besteht bekanntlich aus einem gewöhnlichen Objektiv, hinter das in einer bestimmten Entfernung eine Negativlinse (Zerstreuungslinse) so aufgestellt ist, daß die letztere von dem Objektivbild ein vergrößertes reelles Bild entwirft.

In Figur 3 sei L_1 das gewöhnliche Objektiv, L_2 die Negativlinse. Die Blende AB stehe, wie dies häufig der Fall ist, unmittelbar am vorderen Teile des Systems. Da infolge dieser Stellung das System L_1 kaum merklich bei der Abbildung von AB nach dem Objektraum zu auf Lage und Größe des Bildes



Figur 3.

einwirkt, so können wir in erster Annäherung AB auch als E. P. des Systems auffassen. Um die A. P. zu finden, muß man AB durch die Negativlinse hier abbilden. Man erhält immer der Natur der Negativlinse entsprechend ein virtuelles verkleinertes Bild, so daß also $\varrho' < \varrho$ und demnach

$$\frac{1}{B} = \frac{\varrho}{\varrho'}$$

immer größer als die Einheit ist.

In dem Ausdruck für H [Gleichung (10)] wird also, wenn β von Null verschieden ist, d. h. beim Abbilden naher Objekte, der Nenner immer kleiner, als wenn B, wie es z. B. bei symmetrischen Objektiven der Fall ist, gleich der Einheit ist.

Teleobjektive liefern für nahe Objekte also immer eine lichtschwächere Abbildung als symmetrische Objektive von demselben Öffnungsverhältnis und bei derselben Vergrößerungszahl β.

Zur Aufstellung der mathematischen Beziehungen zwischen Objektentfernung und Bildgröße usw. betrachten wir die Figur 3. Der einfacheren Darstellung wegen nehmen wir L_1 und L_2 als dünne Linsen an mit den Scheiteln R und S_2, wo, wie oben schon bemerkt, R zugleich Mittelpunkt der E. P. sei. Das Objekt $y = PQ$ würde, wenn L_2 nicht vorhanden wäre, vermittels der Brechung durch L_1 das Bild $y' = P'Q'$ entwerfen. Nach den bekannten Regeln über die Konstruktion der Bilder dünner Linsen ist dann das Bild $y'' = P''Q''$ konstruiert, welches von y' vermittels der Negativlinse L_2 erzeugt wird, indem man einerseits von Q' eine Parallele $Q'C$ zieht und eine Gerade durch C und den Brennpunkt F der Linse L_2 und andererseits eine Gerade durch Q' und S_2 legt. Diese beiden Geraden schneiden sich bekanntlich in dem neuen Bildpunkt Q''. Wir setzen noch

$$PR = q \qquad P'R = q' \qquad P'S_2 = k \qquad P''S_2 = k'$$
$$RS_2 = d.$$

Die Brennweiten der beiden Linsen L_1 und L_2 seien φ_1 und φ_2, so daß also $FS_2 = \varphi_2$ ist.

Dann kann man aus der Figur 3 ablesen:

$$\frac{1}{k'} = \frac{1}{k} - \frac{1}{\varphi_2} \tag{11}$$

$$q' = e + k \tag{12}$$

$$\frac{1}{q} + \frac{1}{q'} = \frac{1}{\varphi_1} \tag{13}$$

$$\frac{y'}{y} = \frac{q'}{q}$$

$$\frac{y''}{y'} = \frac{k'}{k}.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt noch

$$\beta = \frac{y''}{y} = \frac{q'}{q} \cdot \frac{k'}{k}. \tag{14}$$

Sind die Brennweiten φ_1 und φ_2 sowie die Entfernung e gegeben, so kann man für ein bekanntes q aus den Gleichungen (11) bis (13) nacheinander die Größen q', k und k' und alsdann aus Gleichung (14) auch β berechnen.

Nach der bekannten Formel für die Brennweite einer Kombination zweier Linsen im Abstande d erhält man, wenn man das negative Vorzeichen von φ_2 berücksichtigt, für die Brennweite φ das Teleobjektiv

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{1}{\varphi_1} - \frac{1}{\varphi_2} + \frac{d}{\varphi_1 \cdot \varphi_2}. \tag{15}$$

Um schließlich noch die uns jetzt besonders interessierende Größe B zu ermitteln, haben wir nur das durch die Linse L_2 entworfene Bild der Blende $AB = 2\varrho$ zu ermitteln. Das letztere hat die Größe $2\varrho'$ und stellt die A. P. des Systems dar.

Man findet sofort unter Anwendung der bekannten Formeln für die Abbildung durch dünne Linsen:

$$\frac{1}{B} = \frac{\varrho}{\varrho'} = 1 + \frac{d}{\varphi_2}. \tag{16}$$

Wollte man die Helligkeit eines Teleobjektivs in Abhängigkeit von der Größe q (Objektentfernung) darstellen, so hätte man, wie schon angedeutet, gemäß Gleichung (14) die Größe β durch q auszudrücken und diesen Wert zugleich mit dem Wert $\frac{1}{B}$ aus Gleichung (16) in Gleichung (10) einzusetzen.

Als Beispiel wählen wir ein Teleobjektiv mit den Konstanten

$$\varphi_1 = 20$$
$$\varphi_2 = 5$$
$$d = 16$$

und ermitteln für verschiedene Werte von q die Größen q' k und k' sowie die zugehörigen Helligkeitswerte, indem wir für $\frac{1}{B}$ in Gleichung (10) den Wert

$$\frac{1}{B} = 1 + \frac{16}{5} = 4,2$$

setzen. Die folgende Tabelle liefert eine Übersicht über die betreffenden Größen für $q = \infty$, 8 m und 5 m.

Die Brennweite des Teleobjektiv ergibt sich aus Gleichung (15) zu $\varphi = 100$ cm.

Tabelle B.

Teleobjektiv: φ = 100 cm. Alle Maße in Zentimetern.

q in cm	q'	k	k'	β	H
∞	20	4	20	0	1
800	20,51	4,51	46,04	0,26	0,228
500	20,83	4,83	144,70	1,25	0,025

Die erste Vertikalreihe stellt drei verschiedene Objektabstände q in Zentimeter dar, die zweite, dritte und vierte Reihe zeigt die zugehörigen Werte von q', k und k', die fünfte die Vergrößerungsverhältnisse β und die letzte die Helligkeiten, bezogen auf diejenige Helligkeit als Einheit, welche für Einstellung auf Unendlich gilt.

Als weiteres Beispiel denken wir uns eine Positivlinse L_1 mit der Brennweite $\varphi_1 = 20$ cm und stellen in deren bildseitige Brennebene eine Negativlinse von 5 cm Brennweite auf. Für ferne Objekte ist diese Kombination kein Teleobjektiv, denn die Negativlinse nimmt den Platz der Mattscheibe ein und wirkt dioptrisch nicht. Für nahe Objekte dagegen wirkt die Kombination wie ein Teleobjektiv. Setzen wir $q = 120$ cm, so liefern die Formeln 11 bis 14: $q' = 24$, $k = 4$, $k' = 20$ und $\beta = 1$. Es findet also Abbildung auf gleiche Größe statt. Für $\frac{1}{B}$ ergibt sich aus Gleichung (16) der Wert

$$\frac{1}{B} = 5$$

und demnach liefert Gleichung (10):

$$H = H_0 \left(\frac{1}{1+5}\right)^2 = \frac{H_0}{36}.$$

Die Brennweite der Kombination beträgt natürlich 20 cm.

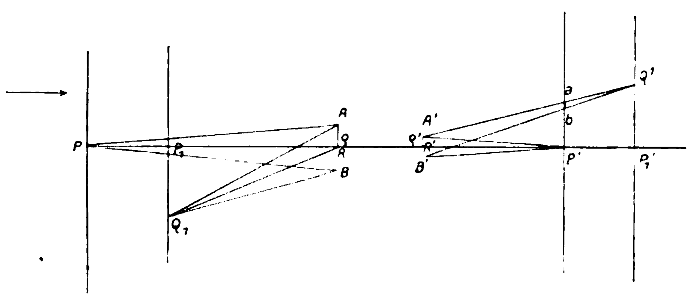
Hätte man dasselbe Objekt mit einem symmetrischen Objektiv von derselben Öffnung und derselben Brennweite ebenfalls auf gleiche Größe abgebildet, so hätte man in Gleichung (10) $\beta = 1$ und $B = 1$ zu setzen und erhielte die viel größere Helligkeit $H = \frac{H_0}{4}$. Das Teleobjektiv liefert also nur den neunten Teil der Helligkeit wie ein gewöhnliches Objektiv. Allerdings befindet sich beim Teleobjektiv das Objekt in größerer Entfernung, nämlich 120 cm vom Mittelpunkt der E. P. entfernt, während es bei einem gewöhnlichen Ob-

jektiv, falls sich die E. P. nahe am Objektiv befindet, nur etwa 40 cm entfernt ist.

Der Umstand, daß ich in dem Buche „Die Grundgesetze der naturgetreuen photographischen Abbildung“, Halle 1910, auf S. 35 und 36 für einige Teleobjektive das Öffnungsverhältnis und die weiteren Konstanten für den Fall der naturgetreuen Abbildung berechnet habe, hat zu der irrtümlichen Annahme Veranlassung gegeben, als hätte ich dem Teleobjektiv für nahe Gegenstände größere Helligkeit zugeschrieben als einem gewöhnlichen Objektiv. Mit Bezug auf die soeben angeführten Beispiele dürfte dieser Punkt als erledigt gelten.

§ 4. Die Tiefe bei der photographischen Aufnahme. Dioptrische Tiefe und Tiefenstrecke.

In Figur 4 sind wieder AB und $A'B'$ die E. P. und die A. P. des Systems mit den Mittelpunkten R und R' und den Radien ϱ



Figur 4. Mattscheibe.

und ϱ'. Die Mattscheibe schneidet die optische Achse in P'. Die Mattscheibe ist so eingestellt, daß der Punkt P', das Bild des Objektpunktes P auf ihr scharf ist. Fassen wir jetzt eine durch den Achsenpunkt P_1 gehende Ebene ins Auge, die dem Objektiv näher liegt, so wird diese in der zu ihr konjugierten durch P_1' gehenden Ebene scharf abgebildet. In der Ebene der Mattscheibe findet jedoch nur eine unscharfe Abbildung statt. Ein Punkt Q_1 der durch P_1 gehenden Objektebene erzeugt z. B. einen Zerstreuungskreis auf der Mattscheibe, dessen Radius wir mit z bezeichnen wollen. Setzen wir wieder

$$PR = q$$
$$P_1 R = q_1$$

so findet man leicht folgenden Zusammenhang zwischen z, q, q_1 und der Brennwerte φ des Objektivs.

$$\frac{1}{q_1} - \frac{1}{q} = \frac{z}{\varrho} \cdot \left(\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{q \cdot B}\right) \quad (17)$$ [3]

wo B wie früher den Quotienten $\frac{\varrho'}{\varrho}$ darstellt.

Man kann bemerken, daß, wenn P_1 weiter von R entfernt ist als P, der Punkt P_1' vor der Mattscheibe liegt. In Gleichung (17) trägt man dem dadurch Rechnung, daß man dem z einen negativen Wert gibt.

Um den Begriff der Tiefe in rationeller Weise zu definieren, erinnern wir an die in der Ophthalmologie übliche Definition der Akkommodation.

Hat ein Auge den Nahpunktsabstand q_1 und den Fernpunktsabstand q, so ist die Akkommodation gemessen durch den Ausdruck

$$\frac{1}{q_1} - \frac{1}{q},$$

welches, wenn man q und q_1 in Metern ausdrückt, nichts anderes darstellt als die Differenz der beiden Refraktionen, die das Auge hat, wenn es auf P_1 und auf P scharf eingestellt ist. Die so definierte Akkommodationsgröße stellt sich also als eine Refraktion dar und wird in Dioptrien gemessen. Bekanntlich verfügen jugendliche Personen über eine Akkommodation von ca. 10 Dioptrien, während mit zunehmendem Alter diese Fähigkeit abnimmt. Bemerkt sei noch, daß es für unsere Zwecke belanglos ist, ob man die Größen q und q_1 von dem vorderen Hauptpunkt des Auges, wie es gewöhnlich geschieht, oder von der einige nur davon entfernten E. P. des Auges aus rechnet.

Denken wir uns nun in Figur 4 ein Auge so plaziert, daß der Mittelpunkt seiner E. P. mit dem Punkt R zusammenfallt, so wird dasselbe eine Akkommodationsanstrengung machen müssen, um nacheinander die Punkte P und P_1 scharf zu sehen. Diese Leistung, welche durch den Ausdruck $\frac{1}{q_1} - \frac{1}{q}$ gegeben ist, stellt das dioptrische Maß für die bestehende Unschärfe dar.

Sinkt der Radius z des auftretenden Zerstreuungskreises unter eine bestimmte Größe z_0, die von physiologischen Vorgängen im Auge abhängt, so wird die Unschärfe bekanntlich vom Auge

nicht mehr als solche empfunden. Dieser Bereich der Unschärfe heißt die auf dem Mittelpunkt der E. P. bezogene dioptrische Tiefe. Je nachdem z_0 positiv oder negativ ist, unterscheidet man eine Tiefe nach vorn und Tiefe nach hinten, die wir mit T_v und T_h bezeichnen wollen.

Die dioptrische Tiefe nach vorn würde also einer Akkommodationsleistung entsprechen, um nacheinander die Punkte P_1 und P scharf einzustellen, da in diesem Falle der Punkt P_1 weiter vom Objektiv entfernt ist.

Die Tiefe nach vorn T_v ist direkt durch den Ausdruck (17) gegeben.

Man hat

$$T_v = \frac{1}{q_1} - \frac{1}{q} = \frac{z_0}{\varrho}\left(\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{q\,B}\right). \tag{18}$$

Die Tiefe T_h nach hinten ist ihrem absoluten Betrage nach gleich der nach vorn. Nimmt man q als gegeben an, so ist im letzteren Falle $q_1 > q$ und man hat

$$T_h = \frac{1}{q} - \frac{1}{q_1}. \tag{19}$$

Die ganze Tiefe T kann man definieren:

$$T = 2\,T_v.$$

Auf der Achse wird eine Strecke gebildet, deren Punkte sämtlich noch scharf zur Abbildung auf der Mattscheibe gelangen und die wir die Tiefenstrecke S nennen wollen; sie entspricht dem, was man in der Ophthalmologie Akkommodationsbreite nennt. Die Tiefenstrecke wird durch den Punkt, auf den die Mattscheibe absolut scharf eingestellt ist, in zwei Teile geteilt, von denen der nach dem Objektiv zu gelegene kleiner ist wie die andere. Die Endpunkte der Tiefenstrecke haben von der E. P. Entfernungen q_1, die sich unmittelbar aus dem Gleichungen (18) und (19) entnehmen lassen. Man erhält für die Tiefe nach vorn

$$(q_1)_v = \frac{1}{\frac{1}{q} + T_v}, \tag{20}$$

für die Tiefe nach hinten

$$(q_1)_h = \frac{1}{\frac{1}{q} - T_v}. \tag{21}$$

Mit Hilfe dieser beiden Werte von q_1 erhält man für die Tiefenstrecke S selbst den Ausdruck

$$S = \frac{2\, T_v \cdot q^2}{1 - (T_v \cdot q)^2}. \tag{22}$$

Nur um die Verwendung der gegebenen Formeln zu zeigen, wählen wir als Beispiel: $f = 20$ cm, $B = 1$ (symmetrisches Objektiv), $\varrho = 1$ cm (also Öffnungsverhältnis 1:10), Objektentfernung $q = 20{,}2$ m; den Durchmesser des größten zulässigen Zerstreuungskreises setzen, wie es öfter geschieht, gleich $^1/_{10}$ mm, setzen also

$$z_0 = 0{,}005 \text{ cm},$$

so daß $\frac{z_0}{\varrho} = 0{,}005$ ist.

Aus Gleichung (18) folgt dann, wenn man f und q in Metern ausdrückt:

$$T_v = \frac{1}{40{,}4} \text{ Dioptrien.} \tag{23}$$

Die ganze Tiefe $T = 2\, T_v$ beträgt also etwa nur $^1/_{20}$ Dioptrie, eine verhältnismäßig sehr kleine Größe im Verhältnis zur Akkommodation von etwa 7 Dioptrien eines normalen Auges, nämlich etwa nur der hundertvierzigste Teil des letzteren.

Aus Gleichung (20) und (21) ergibt sich ferner:

$$(q')_v = 13{,}466$$
$$(q')_h = 40{,}40$$

Für die Tiefenstrecke S ergibt sich durch Subtraktion der letzteren Werte oder direkt aus Gleichung (22)

$$S = 26{,}934 \text{ Meter.}$$

(Fortsetzung folgt in Heft 9.)

Über den langwelligen Teil des Kupferfunken- und Kupferbogenspektrums.

Von

Matthias Aretz.

I. Kapitel.

Das Funkenspektrum des Kupfers.

1. Frühere Untersuchungen.

Das Funkenspektrum des Kupfers ist, wenigstens im sichtbaren und stark brechbaren Teile, schon häufig untersucht worden. Der erste, der dieses Spektrum beobachtete, war Masson (1851). Er ließ den Funken einer Elektrisiermaschine, den er noch durch einen Kondensator verstärkte, zwischen Cu-Elektroden überspringen. Mittels eines Goniometers sieht er ca. 30 Linien, die er in einer für seine Zeit vortrefflichen Zeichnung wiedergibt.

Ångström (1852) erzeugte den durch einen Kondensator verstärkten Funken mit einem Induktionsapparat und beobachtete mittels eines Prismas und Fernrohres, aber ohne Kollimator. Seine Spektralversuche lieferten ihm das für spätere Untersuchungen der Funkenspektra sehr wichtige Resultat, daß ein auf diese Weise erzeugtes Spektrum aus zwei Arten von Linien besteht: 1. solchen, die bei allen Metallen identisch sind und von der Luft resp. dem Gase, in dem der Funke erzeugt wird, herrühren, und 2. solchen, die jedem Metalle eigen sind. Er gibt eine Zeichnung des von ihm erhaltenen Cu-Funkenspektrums.

Ungefähr gleichzeitig mit Ångström veröffentlichte auch Alter (1854) seine Spektralbeobachtungen. Er gibt ebenfalls eine Zeichnung des Cu-Funkenspektrums.

Die ersten Messungen im sichtbaren Teile gibt Kirchhoff (1861). Simmler (1863) sieht im Funken mit primitiven Mitteln 12 Linien. Im Jahre 1866 erschien dann die für lange Zeit maßgebende Messung des Funkenspektrums durch Thalén. Da dieser Spektroskopiker als Grundlage den von Ångström veröffentlichten Sonnenatlas benutzte, so konnte er die Wellenlängen der gefundenen

Linien — er mißt deren 15 — in Angström-Einheiten angeben. Auch gibt er als erster Intensitätsschätzungen der einzelnen Linien.

Da sich genannte Forscher der photographischen Beobachtungsmethode noch nicht bedienen konnten, so waren die erhaltenen Resultate ihrer Untersuchungen unvollständig und ungenau. Auch konnten sie aus diesem Grunde nur den sichtbaren Teil des Spektrums in den Bereich ihrer Beobachtungen ziehen. Erst die Photographie ermöglichte ein eingehendes Studium der Spektra.

So untersuchten den kurzwelligen Teil des Cu-Funkenspektrums von $\lambda = 3599$ bis $\lambda = 2104$ Hartley und Adeney (1884). Sie erzeugen ihr Spektrum mit einem kleinen Gitter von Rutherfurd. Da sie die photographisch erhaltenen Platten mittels eines Maßstabes ausmessen, so sind die von ihnen angegebenen Werte für die Wellenlängen noch sehr ungenau.

Viel genauere Bestimmungen der Wellenlängen lieferten Trowbridge und Sabine (1888), indem sie ein Konkavgitter von 21 Fuß 6 Zoll Krümmungsradius benutzten. Leider zogen die Forscher nur einen sehr kleinen Teil des äußersten Ultraviolett in den Bereich ihrer Untersuchung, nämlich von $\lambda = 2369{,}9$ bis $\lambda = 1944{,}1$. Auch Liveing und Dewar messen eine Anzahl Funkenlinien im Ultraviolett.

Eine sehr exakte und erschöpfende Darstellung des ganzen Cu-Funkenspektrums geben Eder und Valenta (1896). Bei ihren Untersuchungen verwenden sie sehr starke Flaschenfunken, indem sie ein großes Ruhmkorffsches Induktorium mit kräftigen Kondensatoren in Verbindung bringen und mit einem Gleichstrome von 8 Ampère und 110 Volt speisen. Bei einer zweiten Versuchsreihe benutzen sie einen Wechselstrom von 25 Ampère und 110 Volt, der mittels einer Woodschen Induktionsrolle für Wechselströme auf hohe Spannung transformiert und durch Einschaltung von großen Plattenkondensatoren verstärkt wurde. Um die in sehr störender Weise auftretenden Luftlinien zu beseitigen, lassen sie bei der ersten Versuchsreihe den Funken in einer Wasserstoffatmosphäre überschlagen. Sie erzeugen ihr Spektrum mit einem Rowlandschen Konkavgitter von $^3/_4$ m Brennweite, im äußersten Ultraviolett mit einem Quarzspektrographen. Zu ihren Messungen der Platten bedienen sie sich des Mikroskopes. Später veröffentlichen sie (1899) eine prachtvolle Photographie des Cu-Funkenspektrums. Gleichsam als eine Ergänzung vorliegender Untersuchung kann man eine Arbeit der beiden Autoren ansehen, die im Jahre 1909 erschien. In dieser untersuchen

sie neben anderen Funkenspektra auch das des Kupfers und zwar für den langwelligen Teil. Jedoch benutzen sie hier nicht als Lichtquelle Cu-Elektroden selbst, sondern Kohleelektroden, die mit geschmolzenem Kupferchlorid imprägniert sind. Sie beobachten zwei schwache Kupferlinien bei $\lambda = 6080,89$ und $\lambda = 6141,68$.

Sehr exakte Bestimmungen der Wellenlängen für den ultravioletten Teil liefern auch Exner und Haschek. Mittels einer Wechselstrommaschine und starken Kondensatoren erhalten sie einen so lichtstarken Funken, daß sie ihr Spektrum mit einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 15 engl. Fuß (ca. $4^1/_2$ m) Krümmungsradius erzeugen konnten.

Zu erwähnen ist noch eine mit einem Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius erhaltene, vortreffliche Photographie des Cu-Funkenspektrums, die Hagenbach und Konen (1905) veröffentlichen, und an der mittels eines beigefügten Maßstabes die Wellenlängen der Kupferlinien bis zu den D-Linien aufwärts abzulesen sind.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich auf die schätzenswerte Anregung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Kayser zunächst mit einer Untersuchung des langwelligen Teiles des Cu-Funkenspektrums von $\lambda = 470\ \mu\mu$ an aufwärts.

2. Eigene Untersuchungen.

Zu den Untersuchungen wurde das große Rowlandsche Konkavgitter des Bonner physikalischen Institutes benutzt, das einen Krümmungsradius von 6,6 m und 16000 Linien pro inch hat. Die Dispersion ist derart, daß auf 1 mm ca. 2,4 Å.E. kommen. Justiert wurde das Gitter in der üblichen Weise mit dem Eisenbogen. Zur Erzeugung des Funkens diente ein Wechselstrom von 14—18 Ampère und 110 Volt, der durch einen großen Ruhmkorffschen Induktionsapparat in einen hochgespannten Strom von vielleicht 150000 Volt verwandelt wurde. In den sekundären Stromkreis schaltete ich eine Batterie von 6 Leydener Flaschen als Kondensator ein.

Als Lichtquelle dienten zwei Kupferelektroden von 8—10 mm Durchmesser. Dieselben waren keilförmig zugespitzt, so daß zwei parallele Schneiden auf den Spalt gerichtet waren. Es war somit ein seitliches Tanzen des Funkens verhindert. Die Entfernung der Elektroden voneinander betrug 5—7 mm. Das Bild des so erhaltenen lichtstarken Funkens wurde durch eine Glaslinse auf den

Spalt konzentriert. Als Platten dienten mir zu den Aufnahmen ausschließlich rotempfindliche Platten der Firma Wratten & Wainwright.

Da bei der Aufnahme von $\lambda = 600\ \mu\mu$ an aufwärts sich auf den roten Teil des Spektrums erster Ordnung der violette Teil des Spektrums zweiter Ordnung lagert, so mußte ich dafür sorgen, daß die Strahlen zweiter Ordnung absorbiert wurden. Zu dem Zwecke setzte ich vor den Spalt ein Lichtfilter. Dasselbe bestand aus einem parallelwandigen Glasgefäße von ca. 1 mm innerer Weite, das mit einer passend konzentrierten Lösung von Kaliumbichromat gefüllt wurde. Diese Lösung absorbiert nämlich vom Ultraviolett an alle Strahlen bis zur Wellenlänge 510 $\mu\mu$.

Als Vergleichsspektrum diente stets das Eisenbogenspektrum erster Ordnung. Bei dieser Aufnahme wurde mittels eines Schiebers die Platte in der Kassette halb abgeblendet, so daß sich die Eisenlinien zur Hälfte über die Kupferlinien legten.

Die Belichtungszeit für das Cu-Funkenspektrum schwankte zwischen 15 und 20 Stunden, die für das Eisenbogenspektrum zwischen 1 und 2 Stunden. Entwickelt wurde wegen der rotempfindlichen Platten in vollkommener Dunkelheit mit Agfa-Rodinal-Entwickler, der mit 20 Teilen Wasser verdünnt in 5 Minuten vollkommen ausentwickelte Platten lieferte. Das Fixieren geschah in der üblichen Weise mit unterschwefeligsaurem Natrium.

Die Ausmessung der Platten wurde auf der Kayserschen Teilmaschine des Bonner physikalischen Institutes vorgenommen und zwar bei zehnfacher Vergrößerung. Die Schraube dieser Teilmaschine hat eine Ganghöhe von 0,33 mm und sie gestattet die Hundertstel einer Umdrehung genau, die Tausendstel, also 0,00033 mm, durch Schätzung abzulesen. Als Normalen dienten die von Fabry und Buisson bestimmten und von Eversheim geprüften Eisenlinien. Bei den von genannten Forschern gemeinsam gemessenen Eisenlinien diente der Mittelwert aus beiden Angaben als Wellenlänge für die Normale, sonst die von jedem von beiden besonders bestimmten Werte.

Jede Platte wurde viermal gemessen, wobei jede Messung das Mittel aus vier Ablesungen ist, die bei je zweimaligem Hin- und Rückgange der Schraube gemacht wurden. Aus den vier Messungen wurde dann das Mittel genommen. Gleichzeitig wurde bei jeder Messung mit dem Druckapparat der Teilmaschine Bemerkungen über die Intensität und den Charakter der Linie gemacht.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse über das Cu-Funkenspektrum zusammengestellt. Die vier ersten Kolumnen enthalten die von Thalén, Eder und Valenta, Kayser (Bogen) und Hemsalech veröffentlichten Messungen. Außer Thalén, der seine Zahlen auf ein älteres Normalspektrum bezog, haben die anderen Autoren Rowlands Normalspektrum als Vergleichsspektrum genommen. Die fünfte Spalte enthält die von mir gefundenen Wellenlängen, während die beiden letzten Kolumnen die Intensitäten angeben, sowie Bemerkungen über den Charakter der Linien.

Die Intensitätsskala in vorliegender und auch in den späteren Tabellen steigt von 0—6. Dabei bezeichnet 0 die schwächste, unter

Tabelle 1.
Funkenspektrum des Kupfers.

Thalén	Eder und Valenta	Kayser (Bogen)	Hemsalech	Aretz	*I*	Bemerkungen
				4702,921	3	unscharf
4703,1	4704,76	4704,77	4704,9	4704,633	4	scharf
	4758,61		4758,6	4758,578	2	verschwommen
				4764,779	2	unscharf
	4767,74	4767,69	4767,0	4767,473	0	„
			4781,6	4781,180	1	scharf
		4794,23		4793,800	3	sehr unscharf
				4796,862	1	ziemlich scharf
			4832,7	4832,307	1	„ „
	4856,48			4856,847	0	sehr unscharf
	4867,33	4866,38		4866,695	1	sehr verschwommen
				4871,489	1	unscharf
	4889,89			4889,615	1	ziemlich scharf
				4890,705	1	„ „
4911,6	4910,77		4910,9	4910,325	2–3	verschwommen
4932,6	4932,86		4932,6	4932,659	3	verbreitert
4955,6	4954,83			4954,830	2	verschwommen
5011,5				5011,721	0	ziemlich scharf
	5016,99		5016,7	5016,609	2	verschwommen
				5022,770	0–1	ziemlich scharf
	5052,02			5052,485	1	verschwommen
				5073,427	1	ziemlich scharf
	5076,49	5076,42		5076,280	1	unscharf
5105,0	5105,75	5105,75	5106,1	5105,578	4	scharf
	5112,18			5111,942	0	ziemlich scharf
	5144,40	5144,35		5144,098	1	„ „
5152,8	5153,40	5153,33	5153,4	5153,266	4	scharf; nicht umgekehrt
				5175,366	1	unscharf
5217,3	5218,45	5218,45	5218,4	5218,203	6	„ nicht umgekehrt
	5220,25	5220,25	5220,3	5220,083	4	scharf
	5292,75	5292,75		5292,550	2	„
				5531,342	1	unsicher
	5675,85			5675,978	2	verbreitert
5700,5	5700,39	5700,39	5700,6	5700,248	4	scharf
	5782,30	5782,30	5782,2	5782,131	6	„

dem Mikroskop der Teilmaschine kaum sichtbare Linie, 6 dagegen die stärkste Linie.

Wie man aus der Tabelle 1 ersieht, sind von mir 9 Cu-Funkenlinien neu gefunden worden, während eine bisher nur im Bogen beobachtet worden ist. Ob sie Verunreinigungen zuzuschreiben sind, konnte bisher nicht festgestellt werden.

Das von mir gefundene Cu-Funkenspektrum ist im Vergleich mit dem von Eder und Valenta für denselben Bezirk erhaltene Spektrum — in der Tabelle habe ich der Übersicht wegen nur diejenigen Linien vermerkt, die den von mir erhaltenen Cu-Linien entsprechen — als ein sehr unvollständiges zu bezeichnen. Dies glaube ich nun nicht auf eine mangelhafte Beobachtung meinerseits zurückführen zu müssen. Vielmehr glaube ich annehmen zu dürfen, daß diese Unvollständigkeit bedingt ist durch die große Dispersion und die Definition des Spektrums. Manche Linie mußte ich bei der Messung unberücksichtigt lassen, da sie mit dem Auge kaum wahrnehmbar war. Um sie in einer in etwa meßbaren Schärfe zu erhalten, wäre eine bedeutend längere Belichtungszeit als die von mir benutzte nötig gewesen. Eine solche hielt ich aber nicht für zweckmäßig, da schon eine sechsstündige Aufnahme mit dem kleinen Rowlandschen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro inch unter denselben Bedingungen keine günstigeren Ergebnisse lieferte als die von mir mit dem großen Gitter in 15 bis 20 Stunden erhaltenen.

Eine unvermeidliche Erscheinung beim Erzeugen des elektrischen Funkens in Luft ist das Auftreten von Luftlinien in den Spektren. Besonders zahlreich treten diese Luftlinien beim Cu-Funken auf. In der folgenden Tabelle habe ich die von mir gemessenen Luftlinien zusammengestellt. Dieselben sind durch die früheren Messungen von Schwetz, Kretzer, Neovius, Hemsalech, Eder und Valenta ermittelt worden. Die Angaben, ob die Linien dem Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff zuzuschreiben sind, stammen von Neovius.

Von den in Tabelle 2 angeführten Luftlinien habe ich die Linien $\lambda = 4856,847$; 4954,830; 5016,609 und 5675,978 in der Tabelle 1 auch als Kupferlinien angeführt. Diese Linien als irrtümlich dem Kupferfunkenspektrum zugeschriebene Linien zu bezeichnen, glaube ich nicht annehmen zu dürfen, da sie von Eder und Valenta beim Überschlagen des Funkens in einer Wasserstoffatmosphäre beobachtet wurden, wobei das Auftreten der Luftlinien

Tabelle 2.
Luftlinien.

Schwetz	Kretzer	Neovius	Hemsalech	*E*	Aretz	*I*	Bemerkungen
	4705,87	4705,6	4705,4	*O*	4705,426	2	zieml. scharf
		4710,1	4710,1	*O*	4710,307	2	unscharf
		4721,9			4721,919	1	scharf
		4718,5	4718,6	*N*	4718,488	2	unscharf
		4726,8	4727,0	*N*	4726,714	1–2	zieml. scharf
		4736,1	4735,8	*N*	4735,694	2	„ „
		4752,0	4751,4	*O*	4751,062	1	unscharf
		4765,1	4765,5	*N*	4764,779	2	zieml. scharf
4779,74		4780,1		*N*	4779,708	1–2	„ „
4788,61	4787,61	4788,5	4788,3	*N*	4788,203	4	unscharf
		4794,2	4793,8	*N*	4793,800	3	„
	4803,8	4803,6	4803,5	*N*	4803,384	5	zieml. scharf
4805,92		4806,2	4806,5	*N*	4806,055	2	scharf
		4810,8	4810,6	*N*	4810,441	2	zieml. scharf
		4848,0	4848,0	*N*	4847,726	1–2	„ „
		4856,3	4856,6	*O*	4856,847	1	unscharf; cf. Cu
		4861,0	4860,6	*N*	4860,541	1	„
		4879,7	4879,8	*N*	4879,747	3	zieml. scharf
		4896,5	4895,4	*N*	4895,394	3	„ „
		4907,3	4907,0	*O*	4906,846	2	„ „
	4914,50	4915,0		*N*	4914,704	2	unscharf
		4925,2	4924,7	*O*	4924,381	2	zieml. scharf
4934,09		4935,1		*N*	4934,710	2	„ „
		4941,2	4941,2		4941,028	1	scharf
		4942,7	4942,9		4943,043	1–2	„
		4955,2	4955,2	*O*	4954,830	2	verschwom.; cf. Cu
		4987,6	4987,6	*N*	4987,321	3	„
		4991,2			4991,173	1–3	zieml. scharf
	4994,52	4994,9	4994,5	*N*	4994,380	4	scharf
5001,70	5001,52	5002,7	5001,6	*N*	5001,418	5	„
5005,26	5005,30	5005,7	5005,4	*N*	5005,177	4	zieml. scharf
5007,47	5007,26	5007,8	5007,5	*N*	5007,339	4	unscharf
5010,74	5011,18	5011,0	5010,7	*N*	5010,584	1–2	zieml. scharf
		5016,5	5016,5	*N*	5016,609	2	unscharf; cf. Cu
	5026,06	5025,8	5025,9	*N*	5025,754	1	„
5045,27	5045,51	5045,7	5045,3	*N*	5045,130	3	scharf
	5172,94	5172,5	5173,2	*N*	5173,397	1	zieml. scharf
	5179,68	5179,8	5180,3	*N*	5179,596	2	unscharf
	5496,18	5496,6	5495,9	*N*	5496,206	0	zieml. scharf
	5535,72	5535,2	5535,1	*N*	5535,514	1	„ „
	5666,89	5667,0	5666,4	*N*	5666,665	4	„ „
	5676,32	5676,0	5676,3	*N*	5675,978	2	verbreitert, cf. Cu
	5679,81	5679,8	5679,3	*N*	5679,516	5	unscharf
	5686,46	5686,3	5686,3	*N*	5686,264	2	zieml. scharf
5710,93	5711,02	5712,3	5710,6	*N*	5710,777	2	„ „
5747,45	5747,74	5747,5	5747,4	*N*	5747,629	0	„ „
			Eder u. Valenta				
5928,10			5927,97	*N*	5927,951	1–2	scharf
5932,05			5931,81	*N*	5931,955	2	zieml. scharf
			5940,34	*N*	5940,830	0	scharf

Tabelle 2. (Fortsetzung.)

Schwetz	Kretzer	Neovius	Eder u. Valenta	*E*	Aretz	*I*	Bemerkungen
5941,74	5941,86		5941,61	*N*	5941,826	2	unscharf
5952,65			5952,62	*N*	5952,527	4	„
6482,20	6482,28		6482,29	*N*	6482,005	2	zieml. scharf
6563,63	6563,40		6562,96	*H*	6563,032	1	sehr verschwommen
			6610,44	*N*	6610,421	1–2	scharf

verhindert wird. Es wäre vielmehr möglich, daß die schwachen Kupferlinien durch die stärkeren Luftlinien verdeckt werden. Eine bestimmte Angabe darüber zu machen, ob diese Linien dem Kupferfunken- oder dem Luftspektrum angehören, war mir daher nicht möglich. Dasselbe gilt auch von der von mir angeführten Kupferlinie $\lambda = 4793{,}800$, die bisher von Kayser nur im Bogen beobachtet wurde.

II. Kapitel.

Das Bogenspektrum des Kupfers.

1. Frühere Untersuchungen.

Trotz der zahlreichen Arbeiten, die über das Funkenspektrum des Kupfers vorlagen, wurde das Cu-Bogenspektrum erst spät in den Bereich der Untersuchung gezogen. Kayser und Runge (1892) sind die ersten, die das ganze Cu-Bogenspektrum vom äußersten Ultraviolett $\lambda = 1943$ an aufwärts bis $\lambda = 6000$ — so weit reichte die Empfindlichkeit der von ihnen benutzten Platten — eingehend studierten und Serien in dem Spektrum finden. Crew und Tatnall (1894) untersuchen das Bogenspektrum mit rotierendem Bogen. Eder und Valenta (1899) veröffentlichen eine prachtvolle Photographie dieses Spektrums. Außerdem findet sich im „Atlas der Spektren der Elemente" von Hagenbach und Konen (1905) eine Photographie, die mit Hilfe des kleinen Gitters des Bonner physikalischen Institutes hergestellt worden ist. Mittels einer beigefügten Wellenlängenskala kann man an ihr bis zu den D-Linien aufwärts die Kupferlinien annähernd bestimmen. Den kurzwelligen Teil des Cu-Bogenspektrums untersuchen dann noch Exner und Haschek (1904).

Über den langwelligen Teil des Cu-Bogenspektrums liegen nur zwei Arbeiten vor. Lord Blythwood und W. A. Scoble veröffentlichen eine Photographie des Bogenspektrums, welche den

Bezirk von $\lambda = 5800$ bis $\lambda = 8500$ umfaßt. Wellenlängen sind an ihr nur schlecht abzulesen. Das ultrarote Cu-Bogenspektrum untersucht Coblentz (1908). Nach seiner Ansicht besitzt Kupfer im Gegensatz zu den meisten Metallen im Ultraroten kein kontinuierliches Spektrum und auch keine Linien.

In dem folgenden Abschnitt soll nun das Cu-Bogenspektrum von $\lambda = 500\ \mu\mu$ bis $\lambda = 700\ \mu\mu$ genauer untersucht werden.

2. Eigene Untersuchung.

Zur Untersuchung des langwelligen Teiles des Cu-Bogenspektrums diente das unter I 2 erwähnte, große Rowlandsche Konkavgitter. Als Lichtquelle wurde der elektrische Flammenbogen genommen, der zwischen zwei Kupferelektroden von 10 mm Durchmesser erzeugt wurde. Bei einer Spannung von 90 Volt und einer Stromstärke von 8—10 Ampère brannte der Bogen ziemlich konstant. Zu den Aufnahmen wurden ausschließlich rotempfindliche Platten der englischen Firma Wratten und Wainwright benutzt.

Das Licht des Bogens wurde durch eine Glaslinse auf den Spalt geworfen, vor dem wiederum bei der Aufnahme über $\lambda = 600\ \mu\mu$, zur Abblendung der ultravioletten Strahlen, als Lichtfilter eine passend konzentrierte Lösung von Kaliumbichromat in dem unter I 2 erwähnten Glasgefäße gesetzt wurde. Als Vergleichsspektrum diente das Eisenbogenspektrum erster Ordnung. Die Expositionszeiten für das Kupfer schwankten zwischen 4 und 6 Stunden, für das Eisen zwischen 1 und 2 Stunden.

In der folgenden Tabelle 3 sind die von mir gemessenen Kupferlinien zusammengestellt. Die erste Kolumne gibt die von Kayser in diesem Bezirke beobachteten Linien, die zweite die entsprechenden Linien des Funkenspektrums nach Eder und Valenta. Beide Autoren benutzten, wie schon an früherer Stelle bemerkt, Rowlandsche Normalen. Die dritte Spalte enthält meine eigenen Messungen. Der Übersicht halber habe ich die von mir beobachteten, den Bogenlinien entsprechenden Linien des Funkenspektrums beigefügt. Die beiden letzten Kolumnen geben die Intensität an und Bemerkungen über das Aussehen der einzelnen Linien.

Da über den langwelligen Teil der Spektra noch wenig ausführliche Beobachtungen vorliegen, so war es nicht gut möglich festzustellen, ob sämtliche von mir angeführte Linien auch wirklich

Tabelle 3.
Bogenspektrum.

Kayser	Eder u. Valenta Funke	Aretz Funke	Aretz Bogen	*I*	Bemerkungen
5034,48	5034,49		5034,325	2	verschwommen
5076,42	5076,49	5076,280	5076,283	2—3	unscharf
5105,75	5105,75	5105,587	5105,582	5	scharf; umgekehrt
		5111,942	5111,940	2	scharf; sehr fein
5144,35	5144,40	5144,098	5144,106	3	unscharf
5153,33	5153,40	5153,266	5153,261	6	sehr unscharf; nicht umgekehrt
5158,53					
5201,10	5201,14		5200,954	2	verschwommen
		•	5212,889	1	unscharf
5218,45	5218,45	5218,203	5218,204	6	verbreitert nach Violett; nicht umgekehrt
5220,25	5220,25	5220,083	5220,083	4	scharf
5250,82	5250,82		5250,511	0	unscharf
5292,75	5292,75		5292,553	4	scharf
5352,87	5352,85				
5355,20	5355,10				
5360,22	5360,20		5360,099	1—2	ziemlich scharf
5391,89	5391,92		5391,629	1—2	„ „
5408,56	5408,55				
5432,30	5432,26		5432,071	0	unscharf
5536,06			5535,785	0	verbreitert
5555,16	5555,15		5554,977	0	ziemlich scharf
5646,93	5646,13				
			5698,499	0	scharf
5700,39	5700,39	5700,248	5700,247	5	„
			5727,063	1	„
5732,53	5732,50		5732,364	1	„
5782,30	5782,30	5782,131	5782,127	6	verschwommen
			5966,594	2	„
			6032,326	2	„
			6039,798	2	scharf
			6045,085	2	unscharf
			6045,846	2	„
			6048,433	1—2	„
			6052,777	1	ziemlich scharf
			6059,446		Bandenkopf
			6060,860	2	unscharf
			6061,240	2	„
			6062,726	1	verschwommen
			6064,686	1	unscharf
			6090,226	5	scharf
			6119,545	4	„
			6127,729	2	unscharf
			6135,585	2	ziemlich scharf
			6146,834	3	unscharf
			6147,310	4	verschwommen
			6148,190	3	unscharf
			6150,135	1	scharf; sehr fein
			6151,576	2	unscharf
			6157,371	1	ziemlich scharf
			6157,577	2	„ „

Tabelle 3. (Fortsetzung).

Kayser	Eder u. Valenta Funke	Aretz Funke	Aretz Bogen	I	Bemerkungen
			6162,820		Bandenkopf
			6199,195	1	scharf
			6213,785	1	unscharf
			6216,379	2	scharf
			6220,943	2	verschwommen
			6223,655	3	unscharf
			6230,734	2	ziemlich scharf; coinc. mit Fe = 6230,734
			6233,793	1—2	unscharf
			6243,125	4	scharf
			6251,316	3 •	ziemlich scharf
			6253,371	2	unscharf
			6268,295	6	verschwommen
			6274,624	2	ziemlich scharf
			6285,125	2	„ „
			6292,863	2	„ „
			6294,004	2	„ „
			6296,599	2	„ „
			6325,450	4	„ „
			6358,093	2	verschwommen
			6400,591	1	ziemlich scharf
			6401,427	1—2	unscharf
			6404,050	1—2	„
			6408,847	1	ziemlich scharf
			6415,155	1—2	verschwommen
			6427,564	2	„
			6452,287	0—1	ziemlich scharf
			6456,672	1	unscharf
			6474,176	5	„
			6485,142	5	„
			6504,051	0	scharf
			6506,142	2	unscharf
			6531,437	1	scharf
			6544,427	2—3	uuscharf
			6550,977	3	verschwommen
			6565,555	2—3	unscharf
			6583,542	2	„
			6599,681	5	ziemlich scharf
			6621,623	1—2	unscharf
			6629,730	1	„
			6672,234	5	verschwommen
			6741,418	6	ziemlich scharf
			6781,869	0	unscharf
			6905,937	3	„
			6920,287	1—2	„

Kupferlinien sind. Durch Vergleichen mit den Elementen Ag, Au, Ba, Ca, Co, Cr, Pb, Sb, Li, Na glaube ich folgende Linien als Verunreinigung annehmen zu müssen:

5889,931	Natrium
5895,902	„
6161,950	Calcium
6162,820	„
6164,345	„
6439,469	„
6707,807	Lithium

Die Ca-Linie 6162,820 fällt mit dem in der Tabelle 3 angeführten Bandenkopf zusammen.

Kayser gibt in seiner Arbeit über das Cu-Bogenspektrum eine Reihe von Linien mit Selbstumkehr an, u. a. auch die Linien $\lambda = 5153, 5218, 5105$. Diese Erscheinung der Selbstumkehr konnte ich bei meinen Aufnahmen nur bei einer Linie feststellen, nämlich bei $\lambda = 5105$.

Das von mir photographierte Spektrum zeigte außer dem Linienspektrum noch zwei nach Rot abschattierte Banden, deren Köpfe ich bei $\lambda = 6059,446$ und $\lambda = 6162,820$ in Tabelle 3 angeführt habe. Sie scheinen einer Bandengruppe anzugehören. Wahrscheinlich sind diese beiden Bandenköpfe identisch mit denen von Lecoq de Boisbaudran gemessenen Banden bei $\lambda = 606\ \mu\mu$ und $\lambda = 616,8\ \mu\mu$. Auch Lockyer, der in seinen „Researches on the Spectra of Meteorites" neben anderen Spektren auch das Kupferspektrum — es wird erzeugt durch Einführung von Kupfer in die Sauerstoff-Leuchtgasflamme — als Vergleichsspektrum benutzt, gibt außer den Linien $\lambda = 5105, 5700, 5781$ noch zwei Kanten bei $\lambda = 6050$ und 6130. Da die Bestimmung der Wellenlängen, wie der Verfasser selbst angibt, nur eine angenäherte ist, so werden diese Kanten mit den von mir gemessenen wohl identisch sein. Eine vollständige Ausmessung der Banden, um einen genaueren Einblick in die Struktur derselben zu erhalten, war nicht möglich.

Ein Vergleich der von mir gefundenen Linien des Bogenspektrums mit denen von Kayser und Runge gefundenen zeigt, daß die Linien $\lambda = 5158, 5352, 5355, 5408, 5646$ von mir nicht beobachtet worden sind. Ihr Fehlen glaube ich ihrem Charakter und ihrer Intensität zuschreiben zu dürfen, da die beiden Forscher sie als sehr schwache und unscharfe Linien bezeichnen. 71 Linien sind von mir neu gefunden worden.

III. Kapitel.

Vergleich des Funken- und Bogenspektrums.

Wie verschieden in ihrem Bau Funken- und Bogenspektrum eines und desselben Elementes sind, läßt ein Blick auf die Tabellen 1 und 3 erkennen. Linien, die in dem einen auftreten, fehlen in dem anderen, und umgekehrt. Auch die allgemeine Annahme, daß sich das Spektrum beim Übergange vom Bogen- zum Funkenspektrum in seiner Hauptenergie, d. h. in der Zahl und Intensität der Linien, nach kürzeren Wellen hin verschöbe, findet sich durch meine Arbeit bestätigt. Ein Vergleich der dem Funken- und Bogenspektrum gemeinsamen Linien zeigt, daß der Übergang vom Bogen- zum Funkenspektrum auch den Charakter mancher Linie beeinflußt.

Im allgemeinen war in dem von mir untersuchten Spektralbezirk das Aussehen der Linien sowohl des Bogen- wie Funkenspektrums meist ein verschwommenes und unscharfes. Nach den Untersuchungen von Kayser und Runge zeigt das Bogenspektrum des Kupfers auch im stärker brechbaren Teile diese Erscheinung. Das Auftreten von verschwommenen, verbreiterten und unscharfen Linien ist demnach eine dem Kupferbogenspektrum eigentümliche Eigenschaft. Dagegen zeigt das Kupferfunkenspektrum nach den Angaben von Eder und Valenta im stärker brechbaren Teile, besonders aber im äußersten Ultraviolett, eine große Zahl scharfer Linien, weshalb die beiden Spektroskopiker das Kupferfunkenspektrum für den brechbarsten Teil des Spektrums als sehr geeignetes Vergleichsspektrum vorschlagen.

Allen meinen verehrten akademischen Lehrern sage ich für die freundliche Förderung meiner Studien meinen ehrerbietigen und herzlichen Dank. Zu ganz besonderem Danke bin ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. Kayser verpflichtet, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab und ihrer Ausführung sein stets liebenswürdiges und förderndes Interesse entgegengebracht hat.

Literatur.

D. Alter, On certain physical properties of light, produced by the combustion of different metals in the electrik sparc, refracted by a prism. Am Journ. (2) **18.** 55—57. 1854.

A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. Pogg. Ann. **94.** 144—165. 1855.

H. Crew and R. Tatnall, On a new method for mapping the spectra of metals. Phil. Mag. (5) **38.** 379—386. 1894.

Lord Blythwood and W. A. Scoble, Photographs of certain arc spectra from $\lambda = 5800$ to $\lambda = 8500$. Astrophys. Journ. **24.** 125—127. 1906.

W. W. Coblentz, Ultrarote Emissionsspektra. Phys. Zeitschrift. **9.** 60 bis 64. 1908.

J. M. Eder und E. Valenta, Über die Spektren von Kupfer, Silber und Gold. Denkschr. d. Wien. Akad. **63.** 189—235. 1896.

J. M. Eder und E. Valenta, Normalspektren einiger Elemente zur Wellenlängenbestimmung im äußersten Ultraviolett. Denkschr. d. Wiener Akad. d. Wiss. **68.** 531—554. 1899.

J. M. Eder und E. Valenta, Wellenlängenmessungen im roten Bezirk der Funkenspektra.

Fr. Exner und E. Haschek, Wellenlängen der Funkenspektra. Wien 1902.

Fr. Exner und E. Haschek, Wellenlängen der Bogenspektra. Wien 1904.

P. Eversheim, Wellenlängennormalen im Eisenspektrum. Ann. d. Phys. **30.** 815 ff. 1909.

Ch. Fabry and H. Buisson, Wave-length measurements for the establishment of a system of spectroscopic standards. Astrophys. Journ. **25.** 362—365. 1907.

W. N. Hartley and W. E. Adeney, Measurements of the wave-lengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances. Phil. Trans. **175.** I. 63—137. 1884.

A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektra der meisten Elemente nach photographischen Aufnahmen. 1905.

G. A. Hemsalech, Recherches experimentales sur les spectres d'étincelles. Paris 1901.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. Bd. I, II.

H. Kayser und Runge, Über die Spektren der Elemente. 5. Abschnitt: Über die Spektren von Kupfer, Silber und Gold. Abhdl. d. Berl. Akad. 1892.

A. Kretzer, Untersuchungen über das Antimonspektrum. Diss. Bonn. 1909.

Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874. Text und Atlas.

G. D. Liveing and J. Dewar, On tne ultraviolet spectra of the elements. Phil. Trans. **174.** 187—222. 1883.

J. N. Lockyer, Researches on the spectra of Meteorites. Proc. Roy. Soc. **43.** 117 ff. 1887.

A. Masson, De la nature de l'étincelle électrique et de sa cause. Ann. chimi et phys. (3) **31.** 295—326. 1851.

C. F. O. Meisenbach, Untersuchungen über den roten Teil des mit Kalziumchlorid erzeugten Bogenspektrums. Diss. Bonn. 1908.

W. Schwetz, Über die Spektren des Wismuts. Diss. Bonn. 1908.

R. Thalén, Om spectralanalys. Upsala Univers. årsskr. 1866.

R. Thalén, Memoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Nova acta reg. soc. scient. Ups. (3) **6.** 1868.

J. Trowbridge and W. C. Sabine. Phil. Mag. (5) **26.** 342—353. 1888.

Über die Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen.

Von

M. v. Pirani, Charlottenburg.

Die Empfindlichkeit des menschlichen Auges für Strahlung verschiedener Wellenlängen und gleicher Energie hat nach König[1]) ein scharfes Maximum, welches nach den neuesten Untersuchungen[2]) von einer gewissen Helligkeit ab bei 0,55 μ liegt; auch wenn das Normalspektrum eines glühenden Körpers untersucht wird, bei welchem ja die Energie der langwelligen Strahlung überwiegt, ist das Maximum gut ausgeprägt. Der Lichteindruck, den wir von zwei verschiedenfarbigen Lichtquellen erhalten, ist also zu seinem allergrößten Teil durch die Helligkeit des oben erwähnten Spektralbereiches festgelegt. Es wurde deswegen versucht, die Photometrierung verschiedenfarbiger Lichtquellen so vorzunehmen, daß vor das Auge ein Filter gesetzt wurde, welches den empfindlichen Bereich durchließ und die andern Farbenbereiche unterdrückte.

Ein solches Filter fand sich in der Kombination des Gelbglases Nr. 5899 von Schott & Genossen in einer Dicke von etwa 4 mm und eines „Zettnow-Filters" von Zeiß in einer Dicke von 1,9 mm. Die Durchlässigkeits-Koeffizienten der beiden Gläser für verschiedene Wellenlängen sind nachstehend angegeben. Es wird wahrscheinlich auch möglich sein, ein Glas herzustellen, welches den kombinierten Durchlässigkeits-Koeffizienten hat:

Tabelle 1.
Durchlässigkeit des Gelbglases Nr. 5899:
für eine Dicke von 4 mm,

bei einer Wellenlänge von:	644	578	546	509	480 $\mu\mu$
	0,98	0,96	0,95	0,81	0,008

Tabelle 2.
Durchlässigkeit des Zettnow-Filters:
für eine Dicke von 1,9 mm,

bei einer Wellenlänge von:	644	578	546	509	480 $\mu\mu$
	0,25	0,43	0,55	0,31	0,08

Die angegebenen Durchlässigkeitszahlen verdanke ich der Freundlichkeit der Firmen Schott & Genossen und Zeiß in Jena.

Da das Gelbglas gewissermaßen nur als Korrektur für das Zettnow-Filter benutzt wird, so kommt es auf dessen Durchlässigkeitszahlen nicht so genau an. Es wurde dies durch Kontrollversuche bestätigt, bei welchen das Gelbglas Nr. 5657 von Schott & Genossen an Stelle des dunkleren Gelbglases Nr. 5899 in einer Dicke von etwa 3,0 mm verwandt wurde.

Nimmt man das beschriebene kombinierte Lichtfilter vor das Auge, so kann man mit einem gewöhnlichen Photometer eine Quecksilberdampflampe ohne die geringste Anstrengung mit einer Metallfadenlampe von etwa 1,5 W/K. vergleichen. Zur Prüfung des Lichtfilters wurde eine Wolframlampe, die mit 0,6 W/K. brannte, auf einer Präzisionsphotometerbank mit einer Kohlenlampe verglichen, welche 3,5 W/K. aufwies. Die 0,6 Wattlampe wurde einerseits direkt mit der Kohlenlampe gemessen (was natürlich der außerordentlich verschiedenen Farben wegen ziemlich schlecht ausführbar ist), andererseits unter Vermittelung einer bei 1,3 W/K. brennenden Tantallampe und drittens direkt, aber unter Benutzung des Lichtfilters. Es ergab sich in allen drei Fällen der gleiche Mittelwert aus einer großen Anzahl von Messungen, welche von drei verschiedenen Beobachtern ausgeführt wurden. Die maximalen Abweichungen zwischen sämtlichen gewonnenen Werten betrugen für den direkten Vergleich $\pm$ 1,6 %, bei indirektem Vergleich ergab sich etwa die gleiche Ungenauigkeit und bei Verwendung des Filters $\pm$ 0,5 %. Einer der Beobachter hatte nur eine Abweichung von $\pm$ 0,3 %.

Messungen nach der Rot-Grün-Glasmethode von Weber[3]) ergaben bei sehr bequemer Einstellung Resultate, die bei verschiedenen Beobachtern um maximal $\pm$ 3 % von dem mit Filter gemessenen Mittelwert abweichen. Es wurde das Rotglas Nr. F 4512 und das Grünglas Nr. F 4930 von Schott & Genossen in einer Dicke von 3 mm angewandt.

Es wurde auch der Versuch gemacht, zwei Lampen zu vergleichen, deren eine mit einem Blauglas bzw. Grünglas abgedeckt wurde, während vor die andere ein rotes Überfangglas gestellt werden konnte. Auch dieser Vergleich war mittels Filters nach einiger Übung ausführbar, während er ohne Filter ausgeschlossen ist.

Die beschriebenen Beobachtungen wurden wie erwähnt von drei Beobachtern kontrolliert. Es wäre jedoch wünschenswert,

wenn sie von anderer Seite noch eingehend nachgeprüft würden. Falls sich die günstigen Resultate auch weiterhin in der Praxis bestätigen sollten, so könnte man prinzipiell den Photometerkopf mit einem Gelb-Grün-Filter von der angegebenen Durchlässigkeit versehen und würde dann ohne jede Vorbereitung und Rechnung in der Lage sein, verschiedenfarbige Lichtquellen in bequemerer Weise als bisher zu vergleichen.

Die Versuche wurden im Glühlampenwerk der Firma Siemens & Halske A. G. ausgeführt.

Charlottenburg, den 13. Januar 1911.

Anmerkungen.

1) Liebenthal, Praktische Photometrie. S. 61 ff.

2) E. Thürmel, Annalen der Physik. Band 33, S. 1139 u. folg. 1910.

3) Siehe Liebenthal, Praktische Photometrie. S. 243.

Kleine Mitteilungen.

Ferienkurse, Ausstellungen und Preisausschreiben.

Der 3. Ferienkurs in Stereophotogrammetrie findet vom 24.—29. April 1911 in Jena statt. Anmeldungen sind zu richten an Herrn Prof. Dr. C. Pulfrich.

In Rom findet vom 24. April bis 15. Juni eine Internationale Ausstellung für künstlerische und wissenschaftliche Photographie (verbunden mit Preisverteilung) statt. Komitee: Via Nazionale 143 F. Während dieser Zeit tagt der 3. Italienische photographische Kongreß in Rom.

Gelegentlich der vom April bis Oktober in Turin stattfindenden Internationalen Industrie- und Gewerbe-Ausstellung veranstaltet der Geschäftsausschuß einen Wettbewerb für wissenschaftliche, künstlerische etc. Photographie. Bureau: Via Po 2.

Die 56. Jahresausstellung der Royal Photographie Society findet vom 8.—31. Mai statt. Bureau: Bradley and Co., 81, Charlotte Street, Fitzroy Square, London W.

Einen Wettbewerb für Farbenphotographie veranstaltet die Société Française de Photographie. Paris, 51, rue de Clichy.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Verlag von FERDINAND ENKE in STUTTGART.

Soeben erschien:

Gleichen, Reg.-Rat Dr. A., Die Theorie der modernen optischen Instrumente.

Ein Hilfs- und Übungsbuch für Physiker und Konstrukteure optischer Werkstätten sowie für Ingenieure im Dienste des Heeres und der Marine. Mit 260 Figuren und 109 gelösten Aufgaben. gr. 8⁰. 1911. geh. M. 10.80; in Leinw. geb. M. 12.—.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42,

Prinzessinnenstraſse 16

empfehlen ihre



Spektral-Apparate mit Wellenlängenskale, Spektrographen, Spektralphotometer, Photometer, Vergrößerungs-Apparate, Projektions-Apparate, Kolorimeter, Apparate zur Bestimmung der Schwärzung photographischer Platten (Abbildung nebenstehend), sowie andere wissenschaftliche optische Instrumente.

Preislisten kostenlos.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Theorie der kinematographischen Projektionen.

Von

Dr. Karl Marbe,

o. ö. Professor und Vorstand des Psychologischen Instituts der Universität Würzburg.

80 Seiten mit 33 Figuren. 1910. M. 2.40.

Dieses Büchlein ist aus der Überzeugung hervorgegangen, daſs eine möglichst enge Fühlung zwischen Technik und Wissenschaft im Interesse beider Gebiete gelegen ist. Nachdem sich seit langer Zeit die wissenschaftliche Theorie und Praxis im Gebiete der Mathematik, Medizin und der Naturwissenschaft gegenseitig gefördert haben, macht diese Schrift heute in einer Blütezeit der Technik den Versuch, die Psychologie und die Technik in der Lehre von den kinematographischen Projektionen in Zusammenhang zu bringen. Es wendet sich an alle diejenigen, denen die Technik des Kinematographen am Herzen liegt, und die bei ihren Bemühungen mit der Wissenschaft Fühlung behalten wollen.

Metzger & Wittig, Leipzig.

IX. Band. Ausgegeben im April 1911. **Heft 9.**

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie

Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit einer Tafel.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

*Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—
nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.*

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 9.

Über Helligkeit und Tiefe insbesondere bei der naturgetreuen photographischen Abbildung.

Von

Alexander Gleichen,

Regierungsrat.

Mit 4 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 8.)

§ 5. Transformation der Gleichungen. Zusammenhang zwischen Helligkeit und Tiefe.

Aus den Grundlehren der geometrischen Optik sind folgende beiden Sätze bekannt:

$$\varphi \cdot \frac{\varrho}{\varrho'} \cdot \frac{1}{q} + \varphi' \cdot \frac{\varrho'}{\varrho} \cdot \frac{1}{q'} = 1 \tag{23a}$$

und

$$\beta = \frac{q'}{q} \cdot \frac{\varrho}{\varrho'} \cdot \frac{n}{n'}. \tag{24}$$

Diese Gleichungen sind z. B. entwickelt in dem Buche „Die Grundgesetze der naturgetreuen photographischen Abbildung", Halle 1910, das wir in folgendem kurz als „Grundgesetze" zitieren wollen. Die obigen Gleichungen (23) und (24) sind identisch mit der Gleichung (4) auf S. 7 und Gleichung (6) auf S. 8 der „Grundgesetze".

Beim photographischen Objektiv, das beiderseits von Luft umgeben ist, ist $\varphi = \varphi'$ und $n = n'$, so daß man hat, wenn man noch zufolge Gleichung (3): $\frac{\varrho'}{\varrho} = B$ setzt:

$$\frac{1}{q} \cdot \frac{1}{B} = \frac{1}{q'} B = \frac{1}{\varphi} \tag{25}$$

und

$$\beta = \frac{q'}{q} \cdot \frac{1}{B}, \tag{26}$$

wo die Bezeichnungen q, q', φ und β die durch Figur 1 dargestellte Bedeutung haben.

Aus den Gleichung (25) und (26) folgt durch Elimination von q'

$$1 + \frac{\beta}{B} = \frac{\beta \cdot q}{\varphi} \tag{26a}$$

und Gleichung (10) für die Helligkeit wird:

$$H = H_0 \left(\frac{\varphi}{\beta \cdot q}\right)^2. \tag{27}$$

Aus Gleichung (26a) folgt ferner unmittelbar:

$$\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{q\,B} = \frac{1}{q \cdot \beta} \tag{27a}$$

und der Ausdruck für die Vordertiefe wird gemäß Gleichung (18)

$$T_v = \frac{z_0}{\varrho}\left(\frac{1}{q \cdot \beta}\right). \tag{28}$$

Eliminieren wir aus (27) und (28) das Produkt $\beta \cdot q$, so wird, wenn man noch die ganze Tiefe $T = 2\,T_v$ einführt,

$$H = \frac{H_0}{4}\left(\frac{\varrho}{z_0}\right)^2 T^2 \varphi^2. \tag{29}$$

Diese Gleichung liefert den Zusammenhang zwischen Helligkeit und Tiefe und soll uns dazu dienen, den Einfluß näher kennen zu lernen, den die Blendenstellung auf Helligkeit und Tiefe ausübt.

Nehmen wir nämlich an, wie wir dies auch bei der Aufstellung der Tabelle A (§ 2) getan haben, daß wir die Brennweite φ und die Größe der E. P. konstant halten, wodurch auch das Öffnungsverhältnis und damit die Helligkeit H_0 für ferne Objekte konstant bleibt und wählen ferner für den größten noch zulässigen Zerstreuungskreis einen Radius von etwa $^1/_{20}$ mm, so wird in Gleichung (29) das Produkt

$$\varphi^2 \left(\frac{\varrho}{z_0}\right)^2 \cdot \frac{H_0}{4} = K \tag{30}$$

konstant sein und man hat:

$$H = K \cdot T^2$$

oder:

$$T = \sqrt{\frac{H}{K}}, \tag{31}$$

in Worten:

Wenn man bei einer photographischen Aufnahme, d. h. bei einer bestimmten Einstellung der Kamera, lediglich die Blendenstellung ändert, wodurch sich die Helligkeit ändert, so ändert sich die auf den Mittelpunkt der E. P. bezogene dioptrische Tiefe proportional der Quadratwurzel aus der Helligkeit.

Als Beispiel benutzten wir die der Tabelle A (§ 2) zugrunde gelegte Linse mit der Brennweite $\varphi = 20$ cm und nehmen wieder Abbildung auf gleiche Größe an ($\beta = 1$). Ferner setzen wir $H_0 = 1$ und wählen für z_0 den Wert 0,005 cm = $^1/_{20}$ mm. Die E. P. möge

eine Öffnung von 2 cm haben, so daß also $\varrho = 1$ cm und das Öffnungsverhältnis 1 : 10 ist.

Ferner wird:

$$\frac{\varrho}{x_0} = 200\,. \tag{32}$$

Aus Gleichung (30) folgt dann, wenn man φ in Metern ausdrückt:

$$K = 20^2$$

und der gesuchte Zusammenhang zwischen Tiefe und Helligkeit ist gemäß Gleichung (30).

$$T = \frac{1}{20}\sqrt{H}\,. \tag{33}$$

Die betreffenden Werte für T sind in der Tabelle A eingetragen.

Der soeben berechneten dioptrischen Tiefe entsprechen sehr verschiedene Tiefenstrecken. Je kleiner die Strecke q ist, d. h. je näher die scharf eingestellte Objektebene der E. P. liegt, um so geringere Tiefenstrecken entsprechen ein und demselben Wert der Tiefe. Die Verhältnisse liegen auch hier ganz analog wie bei der Akkommodation des Auges, wobei einer bestimmten Akkommodationsleistung ganz verschiedene Akkommodationsbreiten entsprechen je nach der Lage des Fernpunktes.

Um die Tiefenstrecke in einfacher Weise zu bestimmen, beachten wir, daß zufolge Gleichung (28)

$$T_v \cdot q = \frac{x_0}{\varrho} \cdot \frac{1}{\beta}$$

ist. Demnach liefert Gleichung (29)

$$S = \frac{2\,\dfrac{x_0}{\varrho}\,\dfrac{1}{\beta} \cdot q}{1 - \left(\dfrac{x_0}{\varrho} \cdot \dfrac{1}{\beta}\right)^2}\,. \tag{34}$$

In Tabelle A in § 2 sind in den beiden letzten Vertikalreihen für $\beta = 1$ und $\varphi = 20$ cm die Werte für die dioptrische Tiefe T und die Tiefenstrecke S in Millimeter eingetragen. Die Tabelle zeigt die Veränderung von Helligkeit und Tiefe **nur** in der Abhängigkeit von der Blendenstellung. Jede horizontale Reihe dieser Tabelle entspricht einer photographischen Aufnahme mit demselben Objektiv von 20 cm Brennweite und einem Öffnungsverhältnis 1 : 10; in allen Fällen wird dasselbe Objekt auf gleiche Größe abgebildet. Den aufeinanderfolgenden Horizontalreihen entsprechen sukzessive an das Objekt herangerückte Blendenorte. Die Entfernung der Blende vom Objekt ist, wie schon bemerkt,

durch die Größe q in Zentimetern gegeben. Mit der Annäherung der Blende an das Objekt bemerkt man eine Zunahme der Helligkeit und der dioptrischen Tiefe, dagegen eine Abnahme der Tiefenstrecke. Daß die Tiefenstrecke abnimmt trotz der wachsenden dioptrischen Tiefe darf nicht auffallend erscheinen; denn das Auge, mit dessen Akkommodationsleistung wir die Tiefe messen, müssen wir uns am Ort der Blende plaziert denken. Das Auge rückt also mit dieser Blende an das Objekt heran, und es ist bekannt, daß eine bestimmte Akkommodationsleistung bei einem auf nahe Gegenstände eingestellten Auge geringeren Tiefenstrecken entspricht als bei Einstellung auf entferntere Gegenstände.

Als zweites Beispiel für das Verhältnis von Helligkeit zur Tiefe wählen wir ein Teleobjektiv mit den Konstanten $\varphi_1 = 20$, $\varphi_2 = 5$ und $e = 16$, wie wir es schon in § 3 zur Feststellung der Helligkeit für verschieden entfernte Objekte benutzt haben. (Tabelle B.)

Die Gesamtbrennweite des Teleobjektivs ist $\varphi = 100$ cm.

Als Öffnungsverhältnis wählen wir 1 : 20, so daß also der Durchmesser des Objektivs 5 cm und der Radius

$$\varrho = 25 \text{ mm}$$

beträgt. Für den Quotienten $\frac{z_0}{\varrho}$ ergibt sich, wenn wir wieder für z_0 den Wert $^1/_{20}$ mm wählen,

$$\frac{z_0}{\varrho} = \frac{1}{500}.$$

In der Tabelle B in § 3 haben wir für verschiedene Entfernungen q (nämlich für $q = \infty$, 800 cm, 500 cm) die zugehörigen Werte für β und H gegeben. Wir wollen jetzt die zugehörigen Tiefenwerte angeben, die man am bequemsten aus Gleichung (28) berechnet. Nur für $\beta = 0$ und $q = \infty$ liefert diese Formel einen unbestimmten Wert und wir müssen zur Gleichung (18) zurückgreifen, die unter diesen Umständen

$$T = 2\,T_v = 2\,\frac{z_0}{\varrho} \cdot \frac{1}{\varphi}$$

liefert. Da in unserem Beispiel $\frac{z_0}{\varrho} = \frac{1}{500}$ und $\varphi = 1$ m ist, so wird also die Tiefe für die Einstellung auf Unendlich

$$T = \frac{1}{250} \text{ Dioptrien.}$$

Die zugehörige Tiefenstrecke nach vorn finden wir aus Gleichung (20), wo $q = \infty$ zu setzen ist, zu 500 m.

In die Tabelle C_1 haben wir die Werte von q, β und H aus der Tabelle B übernommen und haben die zugehörigen Werte für die dioptrische Tiefe und die Tiefenstrecke hinzugefügt.

Tabelle C_1.
Teleobjektiv 1 : 20; φ = 100 cm.

q in Metern	β	H	T in Dioptrien	Tiefenstrecke in Metern
∞	0	1	0,004	von ∞ bis 500 m
8	0,26	0,23	0,002	0,1231
5	1,25	0,025	0,0006	0,0160

Tabelle C_2.
Symmetrischer Objektiv 1 : 20; φ = 100 cm.

q in Metern	β	H	T in Dioptrien	Tiefenstärke in Metern
∞	0	1	0,004	von ∞ bis 500 m
4,85	0,26	0,630	0,003	0,0746
1,80	1,25	0,197	0,0018	0,0057

In der Tabelle C_2 sind die betreffenden Größen zum Vergleich für ein symmetrisches Objektiv von derselben Brennweite $\varphi = 100$ cm und demselben Öffnungsverhältnis 1 : 20 dargestellt. Der Maßstab der Vergrößerung β ist ebenfalls gleich dem beim Teleobjektiv (Tabelle C_1) gewählt. Der Vergleich der beiden Tabellen C_1 und C_2 lehrt, daß für Einstellung auf Unendlich überhaupt kein Unterschied zwischen den beiden Objektivarten besteht hinsichtlich Helligkeit und Tiefe. Wählt man jedoch als Maßstab der Vergrößerung $\beta = 0,26$ (zweite Horizontalreihe der Tabellen C_1 und C_2) und $\beta = 1,25$ (dritte Horizontalreihe), so erkennt man, daß beim Teleobjektiv Helligkeit und dioptrische Tiefe zwar geringer sind als beim symmetrischen Objektiv, daß aber die Tiefenstrecke größer ist als beim letzteren.

§ 6. Die Forderungen der naturgetreuen Abbildung.

Bei der Darstellung von Helligkeit und Tiefe, wie wir sie oben gegeben haben, sind wir wesentlich im Rahmen der bisher allgemein verbreiteten Vorstellungen über die photographische Abbildung geblieben, nur daß wir an Stelle von Näherungsformeln die strengen Beziehungen gesetzt haben, wodurch alle diejenigen Fragen, welche bisher immer noch hin und wieder in photographischen Zeitschriften

diskutiert worden sind, nämlich über Helligkeit und Tiefe in ihrer Abhängigkeit von der Blendenstellung, Objektentfernung und dem Objektivtypus (symmetrisches Objektiv, Teleobjektiv) ihre Erledigung gefunden haben. Wie aus den oben gegebenen Entwicklungen hervorgeht, ist die Ursache der häufig sich widersprechenden Angaben in der photographisch-optischen Literatur über diese Dinge eine Folge davon, daß man den Einfluß der Größe B (Vergrößerungsverhältnis in den Pupillen) vernachlässigt oder nicht gekannt hat. In ganz neuem Lichte erscheinen uns jedoch die Zusammenhänge, wenn wir uns derjenigen Vorstellungen und Regeln bedienen, welche ich in den „Grundgesetzen der naturgetreuen photographischen Abbildung“ gegeben habe; die betreffenden Beziehungen werden dann, ohne etwas von ihrer vollen Allgemeingültigkeit einzubüßen, von einer Einfachheit, wie man sie vorher gar nicht ahnen konnte. Jene Vorstellungen und Regeln bestehen kurz in folgendem:

Der Photographierende, dessen Auge S_I genannt werde, fixiert vor der Aufnahme das zu photographierende Objekt. Das letztere möge die Entfernung q von seinem Auge haben. Dann ist, wenn man q in Metern ausdrückt

$$\frac{1}{q} = R$$

die sogenannte „Refraktion des Auges, die bekannterweise in Dioptrien gemessen wird.

Unter diesen Umständen wird sich der ganze Objektraum, soweit er überhaupt dem Auge zugänglich ist, auf der Netzhaut des Auges S_I abbilden. Absolut scharf wird dabei nur die zur Netzhaut konjugierte Objektebene und relativ scharf werden die innerhalb des durch die Tiefenstrecke bestimmten Teiles des Raumes liegenden Objektivebenen abgebildet. Alle übrigen Ebenen werden mittels Zerstreuungskreisen abgebildet. Dabei kommen nahe und ferne Gegenstände in ganz verschiedener Vergrößerung (die teils scharf, teils unscharf ist) zur Abbildung. Eine derartige Abbildung des Raumes auf einer einzigen Ebene (hier der Netzhaut des Auges S_I) habe ich eine vollständige Abbildung genannt.

Ist nun die Aufnahme gemacht, und das Photogramm einer m-fachen nachträglichen Vergrößerung unterzogen, so möge das nachträglich vergrößerte Bild, die Photographie in gewöhnlicher Ausdrucksweise, einem Auge S_{II} aus der Entfernung e dargeboten werden, wobei das Auge S_{II} jetzt einen Refraktionszustand

$$\frac{1}{l} = L$$

hat. Das Auge S_{II} wird jetzt ebenfalls ein teils scharfes, teils unscharfes Netzhautbild, allerdings von einem ebenen Objekte, nämlich der Photographie, erhalten. Wenn dieses Netzhautbild demjenigen kongruent ist, welches das Auge S_I beim Fixieren des aufzunehmenden Objektes hatte, so nenne ich die photographische Abbildung naturgetreu. In der Tat erhalten ja unter diesen Umständen das die Natur betrachtende und das das Photogramm betrachtende Auge genau dieselben Eindrücke, soweit man bei derartigen Vorgängen überhaupt von einer Identität sprechen kann. Als Forderungen für die Naturtreue habe ich in den „Grundgesetzen" folgende beiden entwickelt:

1. Die Öffnung, d. h. die E. P., des photographischen Objektives muß gleich der der Pupille, streng genommen gleich der E. P. des menschlichen Auges sein.

2. Zwischen Brechkraft D des Objektives und der nachträglich anzuwendenden m-fachen Vergrößerung besteht die Beziehung

$$D = m \cdot L + \frac{R}{B} \tag{35}$$

wo also

$$D = \frac{1}{\varphi} \tag{36}$$

ist, wenn φ die Brennweite des Objektives darstellt und B, wie früher, das Vergrößerungsverhältnis in den Pupillen bezeichnet.

Wenn man die Grundgleichung (35) der aus der Ophthalmologie entnommenen Beziehungsweise entkleidet, nimmt sie die Form an:

$$\frac{1}{\varphi} = \frac{m}{l} + \frac{1}{q \cdot B}. \tag{37}$$

Bezüglich der ersten Forderung sei noch bemerkt, daß, wenn man eine größere Öffnung als die E. P. des menschlichen Auges wählt, die übrigens auf Bruchteile von Millimetern mit der wirklichen Augenpupille übereinstimmt, man eine geringere Tiefe erhält, als sie das das zu photographierende Objekt fixierende Auge S_I hat. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die E. P. des Auges S_I bei der Betrachtung des Naturobjektes mit der E. P. des photographischen Objektives zusammenfällt.

Es sollte sich dessen der Photographierende immer bewußt sein, selbst wenn er eine größere Objektivöffnung in der Absicht wählt, eine zu große Tiefenschärfe zu vermeiden, die bei gewissen Gruppierungen der zu photographierenden Objekte unter Umständen

unschön wirken kann. Daran ist aber nicht die naturgetreue Aufnahme schuld, sondern das unkünstlerische Objekt.

Hat sich der Photographierende also vor der Aufnahme Rechenschaft über die Größen q und l, resp. R und L gegeben, so kann ihm die Gleichung (35), resp. die damit identische (37) nach zwei Richtungen hin dienen. Entweder verwendet er ein beliebiges Objektiv, das ihm gerade zur Hand ist und das die Brennweite φ, resp. die Brechkraft D habe; alsdann liefert die Grundgleichung die Zahl m, welche angibt, wie oft das Photogramm nachträglich vergrößert werden muß. Oder aber der Photographierende verfügt von vornherein über die Größe m, indem er sie z. B. gleich der Einheit setzt (wodurch sich eine nachträgliche Vergrößerung erübrigt); alsdann liefert die Grundgleichung die Brechkraft, resp. die Brennweite des Objektives.

Hat jemand eine Aufnahme gemacht, ohne jene Regeln zu kennen, so ist er in der Lage, nachträglich die zweite Bedingung, nämlich die Gleichung (35), resp. (37), zu erfüllen, indem er das erhaltene Photogramm einer m-fachen Vergrößerung unterzieht, wo m aus einer dieser Gleichungen zu bestimmen ist. Die erste Bedingung, die richtige Wahl der Objektivöffnung, ist, wenn versäumt, nicht nachzuholen.

§ 7. Die Helligkeit bei der naturgetreuen Abbildung. Bestimmung der Einheit für die Helligkeit.

Den strengen Ausdruck für die Helligkeit eines Objektives, wie er durch Gleichung (5) gegeben ist

$$H = \frac{c \cdot \varrho^2}{\varphi^2} \left(\frac{1}{1 + \frac{\beta}{B}} \right)^2$$

wollen wir jetzt einer Umformung unterziehen, indem wir gemäß Gleichung (26a)

$$1 + \frac{\beta}{B} = \frac{\beta \cdot q}{\varphi} \tag{37a}$$

setzen, und erhalten zunächst

$$H = c \left(\frac{\varrho}{q \cdot \beta} \right)^2.$$

Gemäß Gleichung (27a) ist:

$$\frac{1}{q\beta} = \frac{1}{\varphi} - \frac{1}{qB}, \tag{37b}$$

so daß man erhält:

$$H = c \cdot \varrho^2 \cdot \left(\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{q\,B}\right)^2$$

und unter Berücksichtigung von (37) wird

$$H = c \cdot \frac{\varrho^2 \cdot m^2}{l^2} = c(\varrho \cdot m\,L)^2. \tag{38}$$

Streng gültig für jede Objektentfernung, für jeden Objektivtypus und für jede Blendenstellung.

Bei jeder photographischen Aufnahme ist also die Helligkeit proportional dem Quadrate des Produktes aus den drei Faktoren: Objektivöffnung, nachträgliche Vergrößerung, Refraktion des das Photogramm aus der richtigen Entfernung betrachtenden Auges.

Da über den ersten und dritten Faktor bei der naturgetreuen Aufnahme der Natur der Sache nach verfügt ist, so läßt sich die Helligkeit nur durch Vergrößerung der Zahl m, welche die nachträgliche Vergrößerung angibt, erhöhen.

Zur Bestimmung der Konstante c in Gleichung (38) bieten sich gewissermaßen von selbst zwei Wege:

1. Der einfachste Akt der naturgetreuen photographischen Aufnahme besteht darin, daß wir ferne Gegenstände photographieren, ohne nachträgliche Vergrößerung eintreten zu lassen, und das Photogramm aus der gewöhnlichen deutlichen Sehweite betrachten. In diesem Falle ist also $m = 1$ und $l = {}^1/_4$ m, woraus $L = 4$ Dioptrien folgt. Für den Durchmesser des Objektives, der gleich dem Durchmesser der Pupille des Auges sein muß, wählen wir als mittleren Wert 5 mm. Es entspricht dies tatsächlich der Pupillenöffnung des menschlichen Auges bei mäßiger Tagesbeleuchtung. Die unter den angegebenen Bedingungen gemachte Aufnahme nennen wir die Normalaufnahme und setzen die hierbei herrschende Helligkeit gleich der Einheit, wodurch die Konstante c bestimmt ist.

Aus der Grundgleichung (37) folgt für den vorliegenden Fall, da $m = 1$ und wegen der Einstellung auf Unendlich $q = \infty$ zu setzen ist, unter Berücksichtigung von $l = 25$ cm

$$\varphi = 25 \text{ cm}$$

und es ergibt sich für die Normalaufnahme ein Offnungsverhältnis

$$M = \frac{1}{50}.$$

Einheit der Helligkeit ist also diejenige Helligkeit, welche man bei der Aufnahme ferner Objekte mit einem Öffnungsverhältnis $^1/_{50}$ erzielt. Diese Einheit fällt zufälligerweise mit der von P. Rudolph aufgestellten zusammen.

Zur Bestimmung der Konstante c setzen wir in Gleichung (38): $\varrho = 0{,}0025$ m, $m = 1$, $L = 4$ und $H = 1$, wodurch man erhält:

$$1 = c \cdot (0{,}0025 \cdot 4)^2,$$

woraus:

$$c = 10000$$

folgt. Die allgemeine Gleichung (38) für die Helligkeit wird also:

$$H = (100 \cdot \varrho \cdot m \cdot L)^2, \qquad (39)$$

gültig für jede Objektentfernung und jede Blendenstellung.

Für Einstellung auf Unendlich liefert Gleichung (5) jetzt:

$$H_0 = 10000 \left(\frac{\varrho}{\varphi}\right)^2 = 2500\, M^2, \qquad (39a)$$

wo M das Öffnungsverhältnis ist. Einer Helligkeit H_0 gleich 100 der hier definierten Einheiten entspricht z. B. ein Öffnungsverhältnis $M = {}^1/_5$, was einem sehr lichtstarken Objektiv entspricht, während einem Öffnungsverhältnis $^1/_{10}$ eine Helligkeit von 25 Einheiten zugehört.

2. Eine andere Methode der Bestimmung der Konstante c und damit die Definition einer anderen Lichteinheit ergibt sich, wenn man diejenige Helligkeit gleich „Eins" setzt, welche das menschliche Auge bei der Betrachtung ferner Gegenstände hat, wenn man für die E. P. des Auges eine vereinbarte Größe von etwa 5 mm annimmt. Da die vordere Brennweite im Mittel zu 15 mm angenommen werden kann, so ist das Öffnungsverhältnis $^5/_{15} = {}^1/_3$ und der Quotient $\frac{\varrho}{\varphi}$ in Gleichung (5) wird $^1/_6$. Setzt man nun in Gleichung (5) diesen Wert ein, so findet man für $H = 1$ und $\beta = 0$

$$1 = \frac{c}{36} \text{ und } c = 36$$

und die Gleichung (38) liefert:

$$H = (6 \cdot \varrho \cdot m \cdot L)^2. \qquad (39b)$$

Wie ein Vergleich dieser Gleichung mit Gleichung (39) lehrt, ist die neue Einheit 278-mal so groß als die früher definierte. Beide Einheiten eignen sich sehr wohl dazu, in die Praxis der Photographie eingeführt zu werden, da die erste an der unteren, die zweite an der oberen Grenze derjenigen Helligkeiten steht, die beim Photographieren gewöhnlich zur Verwendung gelangen.

§ 8. Die Tiefe bei der naturgetreuen Abbildung.

Der strenge Ausdruck für die dioptrische Vordertiefe ist zufolge Gleichung (28) gegeben durch:

$$T_v = \frac{z_1}{\varrho}\left(\frac{1}{q \cdot \beta}\right)$$

eine Gleichung, die unter Berücksichtigung von (37b) wird:

$$T_v = \frac{z_0}{\varrho} \cdot \left(\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{q B}\right).$$

Gemäß Gleichung (37) ist dann:

$$T_v = \frac{z_0}{\varrho} \cdot \frac{m}{l} = \frac{z_0}{\varrho} m \cdot L. \tag{40}$$

In den §§ 4 und 5 haben wir über z_0 eine bestimmte Annahme gemacht, wie dies in den Lehrbüchern der photographischen Optik häufig geschieht. Insbesondere findet sich die Angabe, daß ein Zerstreuungskreis vom Durchmesser $2 z_0 = 0,1$ mm noch zulässig sei. Eine derartige Annahme ist allgemein jedoch nicht gültig und mit den Grundgesetzen der naturgetreuen Aufnahmen nicht verträglich. Es kommt gar nicht darauf an, welche Zerstreuungskreise auf der Mattscheibe, resp. auf dem Photogramm wirksam sind, sondern welche Zerstreuungskreise dem betrachtenden Auge noch erträglich erscheinen. Und dies letztere hängt wieder ab von der richtigen Betrachtungsweite des Auges S_{II} vom Photogramm, die sehr großen Schwankungen unterworfen ist, etwa von 10 cm bei direkter Betrachtung durch ein kurzsichtiges Auge oder bei starker Akkommodationsanstrengung bis zu einer größeren Anzahl von Metern bei der Betrachtung von Projektivbildern. Die zulässige Größe der Zerstreuungskreise muß streng genommen auf der Netzhaut gemessen werden und hängt von physiologischen Eigenschaften des Auges ab. Erinnern wir uns dessen, daß ein achsensenkrechtes Objekt y im Abstand x vom vorderen Brennpunkte des Auges ein Bild y' auf der Netzhaut entwirft, so daß man hat:

$$\frac{y'}{y} = \frac{f}{x}$$

wo f die vordere Brennweite des Auges ist und zu 15 mm im Mittel angenommen werden kann. Denken wir uns das Bild y' sukzessive kleiner werden, indem wir das Objekt y verkleinern, so wird schießlich der Fall eintreten, daß das Bildchen y' auf der Netzhaut nicht mehr als ausgedehnt, sondern als punktförmig empfunden wird. Dieser Schwellenwert von y' ist maßgebend für

die Bestimmung des noch zulässigen Zerstreuungsstriches. Wir wollen für y' den Wert

$$y' = 0{,}006 \text{ mm}$$

annehmen, bemerken jedoch, daß der Schwellenwert von y' ziemlich starken individuellen Schwankungen unterworfen ist und unter gewissen Umständen, wenn z. B. das Auge mit äußerster Anspannung der Aufmerksamkeit arbeitet (wie bei astronomischen Beobachtungen oder beim Gebrauch der modernen monokularen Entfernungsmesser), bedeutend geringer angenommen werden muß.

Setzen wir in die obige Gleichung den angenommenen Schwellenwert ein und berücksichtigen, daß der Quotient

$$\frac{y}{x} = w_0$$

den Winkel darstellt, unter welchem das Objekt y vom vorderen Brennpunkt aus erscheint, so hat man für $f = 15$ mm

$$w_0 = \frac{0{,}006}{15} = 0{,}0004$$

was im Bogenmaß einem Winkel von

$$w_0 = 1'24''$$

entspricht. Den Winkel w_0 nennen wir den physiologischen Grenzwinkel.

Ein Zerstreuungskreis im Photogramm ist also zulässig, wenn er dem Beschauer gerade noch unter dem Winkel w_0 erscheint. Ist $2z_0$ der Durchmesser dieses Zerstreuungskreises und hat das Auge die Entfernung l vom Photogramm, so ist:

$$w_0 = \frac{2z_0}{l}$$

oder:

$$2z_0 = l \cdot 0{,}0004.$$

Ist $l = 250$ mm, wie es häufig der Fall ist, so hat man

$$2z_0 = 0{,}1 \text{ mm},$$

eine Annahme, die wir den Betrachtungen der §§ 4 und 5 zugrunde gelegt haben. Diese Annahme ist aber, wie schon erwähnt, allgemein gar nicht zulässig. Man findet ferner in der Literatur noch die Annahme, daß die Größe l gleich der Brennweite des Objektives gesetzt wird, was nur in dem besonderen Falle zutreffend ist, wenn das Bild aus einer Entfernung gleich dieser Brennweite betrachtet wird.

Um nun den allgemeinsten Fall zu erledigen, nehmen wir an, das Auge betrachte aus der Entfernung l den Zerstreuungskreis,

welch letzterer durch nachherige Vergrößerung noch m-mal vergrößert sein soll; dann ist

$$w_0 = \frac{2 x_0 \cdot m}{l} \tag{41}$$

und Gleichung (40) wird:

$$T_v = \frac{w_0}{2 \varrho} = \frac{0{,}0002}{\varrho}. \tag{42}$$

Für die ganze dioptrische Tiefe ist

$$T = \frac{w_0}{\varrho} = \frac{0{,}0004}{\varrho} \tag{43}$$

wo ϱ in Metern zu messen ist und, wie oben ausgeführt, die Größen T und T_v in Dioptrien auszudrücken ist.

Die letzteren Gleichungen sind wegen ihrer strengen Allgemeingültigkeit äußerst bemerkenswert. Hiernach ist die dioptrische Tiefe für jede Objektentfernung, für jede Blendenstellung, für jeden Objektivtypus und jede beliebige nachträgliche Vergrößerung konstant, solange sich die Objektivöffnung nicht ändert; sie ist gleich der Zahl, die man erhält, wenn man die in Millimetern gemessene Objektivöffnung in die Zahl 0,8 hineindividiert. Für die Normalaufnahme ($2 \varrho = 5$ mm) beträgt die Tiefe 0,16 Dioptrien.

Für die Entfernungen der Endpunkte der Tiefenstrecke vom Mittelpunkte der E. P. folgt, wenn man noch $\frac{1}{q} = R$ setzt, gemäß Gleichung (20) und (21)

$$(q_1)_v = \frac{1}{R + T_v} \tag{44}$$

$$(q_1)_h = \frac{1}{R - T_v} \tag{45}$$

und die „Tiefenstrecke", d. h. die auf der optischen Achse gemessene Strecke des Objektraumes, der eine scharfe Abbildung entspricht, ist zufolge Gleichung (22)

$$S = \frac{2 T_v}{R^2 - T_v^2}. \tag{46}$$

Bemerkt sei noch einmal, daß in den Gleichungen (41) bis (46) das Meter die Einheit bildet.

Wenn das menschliche Auge nahe Gegenstände von verhältnismäßig bedeutender Tiefenausdehnung betrachtet, so wird häufig der Fall eintreten, daß das Auge nicht streng einen Punkt fixiert, sondern schnell hintereinander mehrere solcher Punkte in ver-

schiedenen Entfernungen, wodurch unter Vermittelung der Akkommodation ein größerer Teil des Raumes scharf zur Abbildung gelangt, als wenn nur die Tiefe des Auges wirksam ist. Das Auge scheint diese schnell nacheinander gewonnenen Eindrücke zu einem einzigen einheitlichen Gesamteindruck zu verschmelzen. Es ist die Frage, ob die Photographie imstande ist, auch diesem Vorgange gerecht zu werden. Da unter Innehaltung der Gesetze der naturgetreuen Abbildung die Tiefe der betreffenden Photogramme immer nur gleich der Tiefe des in Akkommodationsruhe befindlichen, das Objekt betrachtenden Auges ist und wir schon im letzteren Falle zu verhältnismäßig sehr kleinen Objektivöffnungen gelangen, so ist die Erfüllung jener Forderung eine sehr prekäre; denn eine weitere Steigerung der Tiefe bei der photographischen Aufnahme ist, wie wir sahen, lediglich durch Verkleinerung der Objektivöffnung zu erzielen. Theoretisch bestehen allerdings keine Schwierigkeiten. Denn wir können zufolge Gleichung (46) rechnerisch der Tiefenstrecke jeden beliebigen Betrag geben und alsdann zufolge Gleichung (39) durch Wahl eines großen m auch die Helligkeit auf jede beliebige Stufe heben. Wir würden allerdings auf diese Weise unter Umständen zu Kameras von außerordentlich kleinen Dimensionen geführt werden.

§ 9. Helligkeit und Tiefe bei der naturgetreuen Abbildung.

Zufolge des ersten Grundsatzes der Lehre von der naturgetreuen photographischen Abbildung soll die E. P. des Objektives an Größe die E. P. des Auges nicht übersteigen. Bei einem mittleren Durchmesser der letzteren von 5 mm sind wir dabei, wenn wir keine nachträgliche Vergrößerung zulassen, für die Aufnahme ferner Gegenstände zu einem Offnungsverhältnis $^1/_{50}$ gelangt und befinden uns damit an der äußersten Grenze der Möglichkeit brauchbarer photographischer Aufnahmen. Will man also ohne nachträgliche Vergrößerung noch mit Erfolg arbeiten, so bleibt nichts übrig, als sich von dieser ersten Forderung der naturgetreuen Abbildung zu befreien, wodurch man allerdings an Tiefe einbüßt. Die Bewegungsfreiheit, die man sich hier gestattet, muß jedoch im Rahmen der beiden Gleichungen (35) und (39) bleiben, wobei die Helligkeit in Einheiten der Normalaufnahme (Rudolphsche Einheiten) gemessen ist. Aus den Gleichungen:

$$D = m L + \frac{R}{B} \tag{47}$$

und

$$100 \varrho m L = \sqrt{H} \tag{48}$$

sind für gegebene Werte von L, R und H, wenn auch noch die Größe B zufolge der gewählten Blendenstellung bestimmt ist, die Brechkraft D des Objektives und der Radius ϱ der Öffnung bestimmt durch:

$$D = L + \frac{R}{B} \tag{49}$$

$$\varrho = \frac{\sqrt{H}}{100 L} \tag{50}$$

und man hat ein Öffnungsverhältnis

$$M = 2 \varrho \cdot D = \frac{2\sqrt{H}}{100 L} \cdot \left(L + \frac{R}{B}\right) \tag{51}$$

zur Verfügung.

Will man dagegen mit einer vorgeschriebenen Öffnung 2ϱ arbeiten, so muß man im allgemeinen eine nachträgliche Vergrößerung

$$m = \frac{\sqrt{H}}{100 \varrho \cdot L} \tag{52}$$

eintreten lassen, und die Brechkraft des Objektives ist bestimmt durch

$$D = \frac{\sqrt{H}}{100 \varrho} + \frac{R}{B}. \tag{53}$$

Es kann aber nun der Fall auch so liegen, daß der Photographierende nur über ein einziges Objektiv mit gegebenen Werten für D und B verfügt. Dann ist die nachträgliche Vergrößerung durch

$$m = \frac{D - \frac{R}{B}}{L} \tag{54}$$

bestimmt und es besteht noch die Beziehung:

$$100 \varrho \left(D - \frac{R}{B}\right) = \sqrt{H}. \tag{55}$$

Je nach der Helligkeit, die man zu haben wünscht, ist aus dieser Gleichung der Wert ϱ für die halbe Öffnung zu entnehmen.

Schließlich wollen wir noch allgemein eine Aufgabe lösen, die besonders für Aufnahme von sehr nahen Objekten wichtig ist.

Aufgabe.

Für eine gegebene Objektentfernung q (Refraktion des Auges S_1 gleich $R = \frac{1}{q}$) soll eine vorgeschriebene Tiefenstrecke S zur scharfen Abbildung gelangen und bei der Aufnahme eine vorgeschriebene Helligkeit H herrschen, während das Photogramm aus einer Entfernung $l = \frac{1}{L}$ zu betrachten ist. Wie groß muß die Brechkraft des Objektives sein und welche nachträgliche Vergrößerung muß man anwenden?

Lösung.

Aus der quadratischen Gleichung (46) erhält man für T_v, wenn man noch $S = \frac{1}{\sigma}$ setzt:

$$T_v = -\sigma + \sqrt{\sigma^2 + R^2} \qquad (55\,\text{a})$$

alsdann liefert Gleichung (42) den Wert von ϱ

$$\varrho = \frac{0{,}0002}{-\sigma + \sqrt{\sigma^2 + R^2}}. \qquad (56)$$

Aus Gleichung (39) folgt ferner für die nachträgliche Vergrößerung:

$$m = \frac{\sqrt{H} \cdot (-\sigma + \sqrt{\sigma^2 + R^2})}{0{,}02\,L}, \qquad (57)$$

während sich für die Brechkraft D aus Gleichung (35)

$$D = \sqrt{H} \cdot \frac{(-\sigma + \sqrt{\sigma^2 + R^2})}{0{,}02} + \frac{R}{B} \qquad (58)$$

ergibt. Die Größe B, die das Vergrößerungsverhältnis in den Pupillen darstellt, hängt lediglich von der Stellung, nicht von der Größe der Blende ab. Über die Größe ϱ kann man in diesem Falle von vornherein nicht verfügen; je nach der Wahl von σ und R ist zu beurteilen, inwieweit man der ersten Forderung der naturgetreuen Abbildung entspricht.

§ 10. Scheinbare Widersprüche zwischen der alten und neuen Anschauungsweise.

Die außerordentlich einfachen und doch ganz allgemeingültigen Beziehungen, wie sie durch die Lehre der naturgetreuen photo-

graphischen Abbildung aufgedeckt sind, können den Eindruck erwecken, als ob die in den §§ 1 bis 5 gegebene Darstellung damit in Widerspruch stehe. Wie wir soeben, Gleichung (43), sahen, ist z. B. die dioptrische Tiefe lediglich von der absoluten Öffnung des Objektives abhängig. Betrachten wir noch einmal Tabelle A, so kann es auffallend erscheinen, daß dort die Tiefe T bei unveränderter absoluter Öffnung (E. P.) von der Blendenstellung abhängig erscheint. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich leicht lösen:

Die Tabelle A ist nicht unter dem Gesichtspunkte der naturgetreuen Abbildung abgeleitet; wir können sie aber nachträglich, insbesondere mit Bezug auf den zweiten Grundsatz (§ 6) unter diesem Gesichtspunkte betrachten. Die naturgetreue Abbildung verlangt, daß das das Photogramm betrachtende Auge ein ebensolches Netzhautbild erhalten soll wie ein Auge, das sich an der Stelle des E. P. befindet. Da bei den durch die Tabelle A vorgestellten photographischen Aufnahmen Bild und Objekt gleich groß sind, so folgt daraus ohne weiteres, daß in der Grundgleichung (35) $L = R$ zu setzen ist, wodurch diese Gleichung wird, da nachträgliche Vergrößerung ausgeschlossen sein soll:

$$D = R\left(1 + \frac{1}{B}\right).$$

Mit Bezug auf die Tabelle A ist noch $D = \frac{1}{\varphi}$ und $R = \frac{1}{q}$ zu setzen. Die letztere Gleichung wird dann für $\varphi = 20$ cm:

$$q = 20\left(1 + \frac{1}{B}\right)$$

eine Beziehung, die tatsächlich für jede Horizontalreihe der Tabelle A gültig ist. Um naturgetreue Bilder zu sehen, müßte also das betrachtende Auge S_{II} für die Aufnahme, gemäß der ersten Vertikalreihe der Tabelle A, um 40 cm, für die zweite um 39 cm usw., für die sechste um 20 cm usw. vom Photogramm entfernt sein. Bei der Berechnung der Tabelle A haben wir, der älteren Auffassung über die photographische Tiefe uns anschließend, bei sämtlichen Aufnahmen (d. h. für alle Vertikalreihen der Tabelle A) die noch zulässigen Zerstreuungskreise von gleicher Größe ($z_0 = {}^1/_{20}$ mm) angenommen. Es ist nun klar, daß, wenn ich zwei Photogramme desselben Gegenstandes mit demselben Maßstab der Vergrößerung und mit ein und demselben Wert für den noch zulässigen Zerstreuungskreis einmal aus 40 cm (Reihe 1), das andere Mal z. B. aus 20 cm (Reihe 6) betrachte, im letzteren Falle die Tiefenwirkung

anders sein wird als im ersteren. Denn im letzteren Falle erhält das betrachtende Auge S_{II} ja etwa doppelt so große Netzhautbilder der Zerstreuungskreise und die letzteren erreichen dadurch früher eine unzulässige Größe. Die Annahme gemäß einer verbreiteten Ansicht, Zerstreuungskreise von konstanter Größe für Aufnahmen unter ganz verschiedenen Bedingungen zuzulassen, ist nicht zutreffend. Die Größe der noch zulässigen Zerstreuungskreise muß eben nach der in § 8 angegebenen Methode bestimmt werden. Hierin liegt auch der Grund der Abweichung der Tabelle A von den Forderungen der naturgetreuen Abbildung. Ganz Analoges gilt von den Tabellen C_1 und C_2.

Wir wollen hier noch auf die ältere Regel der photographischen Optik eingehen, daß man, um richtige Perspektive zu erhalten, ein Photogramm aus einer Entfernung gleich der Brennweite des Aufnahmeobjektives betrachten soll. Der richtige Betrachtungsabstand l ergibt sich aus Gleichung (37) zu

$$l = \frac{m}{\frac{1}{\varphi} - \frac{1}{q \cdot B}}.$$

Für $q = \infty$ und $m = 1$ liefert diese Gleichung allerdings

$$l = \varphi.$$

Jene ältere Regel ist also nur richtig, wenn

1. keine nachträgliche Vergrößerung stattgefunden hat,
2. das Objektiv auf Unendlich eingestellt war.

Anmerkungen.

1) Von der Darstellung der Helligkeit punktförmiger Objekte sehen wir hier ab, da sie für die Kunstphotographie ohne Bedeutung ist.

2) Die Ludolphsche Zahl Π ist hier in die Konstante c mit hineingenommen und die vordere Brennweite des Systems anstatt f mit φ bezeichnet.

3) Man erhält diese Gleichung z. B. durch eine einfache Transformation aus der ersten der Gleichungen 11 auf Seite 11 der „Grundgesetze", indem man den in der vorliegenden Abhandlung gewählten Bezeichnungen entsprechend die Größen Q_0 und Q durch Q und Q_1 erfolgt und die Beziehungen $Q = \frac{\varrho^2}{q}$, $Q_1 = \frac{\varrho^2}{q_1}$ und $\Delta = \varrho \cdot \varrho' D = \frac{\varrho \cdot \varrho'}{\varphi}$ berücksichtigt.

(Eingegangen am 29. November 1910.)

Wie entsteht das „Weiß" auf Dr. Lumières Autochromplatten?

Von

A. Forster.

Mit 1 Figur und 1 Tafel.

Die Lumièresche Autochromplatte beruht bekanntlich auf dem Prinzip, daß alle Farben aus den drei Grundfarben: Rot, Grün, Blau zusammengesetzt werden können. Vor der lichtempfindlichen Schicht der Autochromplatte befindet sich das Farbenraster, bestehend aus minimalen orange, grün und blauviolett gefärbten Stärkekörnchen.

Die Mischung dieser drei Farben soll „Weiß" erzeugen; in Wirklichkeit erscheint das unveränderte Farbenraster, wie man dasselbe durch Fixieren einer dem Lichte nicht exponierten Autochromplatte erhält, grau, mit einem Stich ins Rötliche.

Die Platten werden verkehrt in das Chassis eingelegt, so daß die vom farbigen Objekt kommenden Strahlen zuerst das Farbenraster passieren müssen, ehe sie zur Bromsilberschicht gelangen.

Fällt man z. B. auf eine bestimmte Stelle rotes Licht, so wird dieses durch orange Körnchen gut, durch die blauvioletten Körnchen teilweise und durch die grünen Körnchen gar nicht durchgelassen. Folglich werden die hinter den orangen und blauvioletten Körnchen liegenden Bromsilbermoleküle vom Lichte erreicht und in ihrem chemischen Zusammenhange gelockert — während die Bromsilbermoleküle, welche hinter den grünen Körnchen liegen, kein Licht erhalten und unverändert bleiben.

Eine erste Entwicklung gibt also eine Reduktion des Bromsilbers hinter den orange und blauvioletten Körnchen zu metallischem Silber.

Wird die Platte nach der ersten Entwicklung in Natriumthiosulfatlösung fixiert, so löst sich das hinter den grünen Körnchen befindliche unveränderte Bromsilber auf, während das hinter den orange und blauvioletten Körnchen befindliche reduzierte Silber nicht gelöst wird. Das schwarze, undurchsichtige Silber obturiert also die orangen und teilweise die blauvioletten Körnchen, während die vom Bromsilber befreiten grünen Körnchen durchsichtig bleiben. Betrachtet man die Platte im durchfallenden weißen Licht, so werden die vom roten Licht getroffenen Stellen in der zu Rot komplementären Farbe, d. h. Blaugrün erscheinen. Das gleiche gilt

für alle übrigen Farben. Eine erste Entwicklung würde also ein Bild ergeben mit blaugrünen Rosen, roten Wiesen, gelbem Himmel — ein Farbeneffekt, der nur modernen Malern Freude machen dürfte.

Die Brüder Lumière haben nun ein ebenso einfaches als geniales Verfahren erfunden, um die richtige Farbe zu erhalten.

Das durch die erste Entwicklung hinter den orangen und blauvioletten Körnchen ausgeschiedene, undurchsichtige Silber wird in einer saueren Kaliumpermanganatlösung aufgelöst, so daß auf der Platte nur hinter den grünen Körnchen das unveränderte Bromsilber zurückbleibt. Nun wird die Platte einer zweiten Entwicklung unterworfen, welche das Bromsilber in schwarzes undurchsichtiges Silber verwandelt. Hierdurch werden also die grünen Körnchen undurchsichtig, während die orangen und teilweise die blauvioletten Körnchen durchsichtig werden. Orange mit etwas Blauviolett aber gibt ein schönes leuchtendes Rot.

Was muß nun geschehen, wenn ein weißer Gegenstand photographiert wird?

Offenbar werden dann bei der ersten Entwicklung alle Bromsilbermoleküle, sowohl hinter den orangen, als den grünen und den blauvioletten Körnchen zu Silber reduziert. In der saueren Permanganatlösung wird alles Silber aufgelöst; es bleibt also nichts übrig, was in der zweiten Entwicklung reduziert werden könnte! — an den Stellen, auf welche weißes Licht gewirkt hat, muß demnach das reine, unveränderte, rötlich-graue Raster übrig bleiben.

Und doch erscheinen solche Stellen im Bild — meist — nicht rötlich-grau, sondern ausgesprochen weiß bis glänzend schneeweiß!

Bei Porträtaufnahmen kommen z. B. weiße Handschuhe, aber auch große Flächen, wie weiße Kleider, in tadellosem Weiß — nicht aber in der grau-rötlichen Farbe des Filters.

Wie erklärt sich diese merkwürdige Tatsache? Die Lösung dieser Frage bildet den Gegenstand vorliegender Untersuchung.

1. Entsteht das „Weiß“ durch Kontrastwirkung?

Die allgemeine Ansicht — so weit mir dieselbe aus Fachschriften bekannt ist — geht dahin, daß das „Weiß“ eine Kontrasterscheinung sei. Die weißen Stellen im Bild sollen nur deshalb

weiß — und nicht rötlich-grau wie das unveränderte Raster — erscheinen, weil sie neben lebhaft gefärbten Stellen liegen und weil im Bild kein ungeschwächtes Weiß vorkommt.

Um diese Erklärung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, habe ich folgende Versuche gemacht:

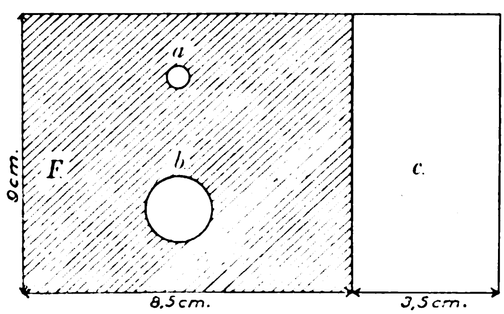
1. Eine Autochromplatte, Format 9 : 12, wurde im Dunkel der Schachtel entnommen und ohne Belichtung in das saure Fixierbad gelegt. Nach dem Waschen und Trocknen erhielt man so das unveränderte Raster; es zeigte die bekannte rötlich-graue Farbe.

2. Durchsichtige Glasplatten im Format 9 : 12 wurden mit intensiv gefärbten Gelatinefolien in folgender Weise belegt:

Die farbige Gelatinefolie *F* in Figur 1 war 8,5 cm breit und 9 cm hoch. In dieselbe wurden ferner mit einem Durchschlag zwei kreisrunde Löcher von 0,6 cm, resp. 1,7 cm Durchmesser gemacht. Auf die so belegte Glasplatte wurde noch ein gleichgroßes farbloses Schutzglas befestigt. Man erhielt so ein intensiv gefärbtes Feld, *F*, mit zwei ungleich großen farblosen runden Öffnungen und einem noch größeren farblosen, rechteckigen Feld.

Die Flächen hatten folgende Größen:

1. Das kleine runde Feld *a* = 0,28 qcm.
2. Das größere runde Feld *b* = 2,27 qcm.
3. Das große rechteckige Feld *c* = 31,50 qcm.
4. Die intensiv gefärbte Fläche *F* = 73,95 qcm.



Die so in verschiedenen intensiven Farben hergestellten Platten legte man der Reihe nach auf das vorhin erwähnte Lumièresche Raster und betrachtete nun das Ganze im durchfallenden Licht. Offenbar sollte man so denselben Eindruck erhalten, den eine intensiv gefärbte Autochromphotographie mit zwei runden und einer rechteckigen weißen Fläche hätte hervorbringen müssen. Auch hier fehlte das ungeschwächte, weiße Vergleichslicht. Die drei Öffnungen

hätten also „weiß" auf farbigem Grunde erscheinen müssen, sofern eine Kontrasterscheinung vorliegt. Dazu hätte die kleinste Fläche *a* das glänzendste Weiß zeigen müssen.

Hier die Resultate der Beobachtung:

Farbe der Gelatinefolie:	Die ausgesparten Öffnungen erscheinen:
intensives, leuchtendes Rot . . .	rötlich-grau, in ganz unveränderter Rasterfarbe,
intensives, leuchtendes Orange .	ebenso,
intensives, helles Gelb	„
intensives, helles Grün	„
intensives, helles Blau	„
intensives, dunkles Blau	„
intensives, dunkles Violett . . .	„
schwarzes Papier	„

Wenn man nach etwas längerem Fixieren die Augenachsen ein wenig schwanken ließ, so zeigten die rötlich-grauen Ausschnitte — infolge der bekannten Ermüdungserscheinung — einen leichten Stich in die Komplementärfarbe der Gelatinefolie. „Weiß" erschienen die Ausschnitte niemals.

Legte man dagegen den Ausschnitt einer farbigen Gelatineplatte auf eine weiße Stelle einer Autochromphotographie, z. B. auf das weiße Kleid in einem Damenporträt, so erschien jetzt der Ausschnitt nicht rötlich-grau, sondern wirklich weiß.

Hieraus folgt: Durch Kontrastwirkung läßt sich das „Weiß" auf den Autochromphotographien nicht erklären.

2. Entsteht das „Weiß" durch eine objektive Veränderung der Bromsilberschicht, hervorgebracht durch weiße Belichtung?

Zur Entscheidung dieser Frage wurde eine photometrische und eine mikroskopische Vergleichung des unveränderten Rasters mit einer weißen Stelle auf einigen Autochromphotographien vorgenommen.

a) Photometrische Bestimmung des Durchlässigkeitskoeffizienten für weißes Licht.

Auf einer optischen Bank waren in dunklen Blechkästen, in deren einer Wand eine runde Öffnung von 5 mm Durchmesser angebracht war, zwei ungefähr gleichstarke Lichtquellen *A* und *B* aufgestellt. Zwischen beiden Kästen befand sich, auf einer Teilung

verschiebbar, der Lummer-Brodhunsche Photometerkopf. Beide Seiten desselben wurden also durch das Licht, welches aus den 5 mm weiten Öffnungen ausstrahlte, beleuchtet. Zunächst wurde die Intensität der Beleuchtung durch die Quella $A = 1$ gesetzt und durch Verschieben des Photometerkopfes bis zum Verschwinden des Fleckes die Helligkeit der Beleuchtung durch die Quelle B bei freier Strahlung gemessen. Dann brachte man, mittels einer Klammer, vor die Ausstrahlungsöffnung von B das unveränderte Lumière-sche Raster, so daß das Licht von B, ehe es zum Photometerkopf gelangte, das Raster passieren mußte und dadurch geschwächt wurde.. Nun wurde der Photometerkopf wieder bis zum Verschwinden des Fleckes verschoben und aus den entsprechenden Ablesungen berechnet, wieviel Prozente weißes Licht durch das Raster durchgelassen werden. Folgendes Beispiel möge das Verfahren erläutern; es wurde gemessen:

R_A = Entfernung der Lichtquelle A vom Photometerkopf = 33,26 cm

R_B = Entfernung der Lichtquelle B vom Photometerkopf = 36,74 cm,

$$\frac{\text{Intensität der Quelle } B}{\text{Intensität der Quelle } A} = \frac{36{,}74^2}{33{,}26^2} = 1{,}2202.$$

Nun brachte man vor die Öffnung von B das unveränderte Raster; die Einstellung war nun:

$$R_A = 51{,}72 \text{ cm},$$
$$R_B = 18{,}28 \text{ cm}.$$

$$\frac{\text{Intensität aus der Quelle } A}{\text{Intensität aus der Quelle } B} = \frac{18{,}28^2}{51{,}72^2} = 0{,}12492.$$

Hieraus: Durchlässigkeit des Filters für weißes Licht in Prozenten:

$$D = \frac{0{,}12492 \cdot 100}{1{,}2202} = 10{,}24\,\%.$$

d. h., das unveränderte Raster dieser Lumière-Platte ließ 10,24 % des weißen Lichtes durch.

Nun brachte man, mittels einer Klammer, vor die Ausstrahlungs-öffnung von B eine „weiße“ Stelle auf einer Autochromphotographie (weißes Kleid auf einem Damenporträt). Die Einstellungen waren nun so:

$$R_A = 14{,}08 \text{ cm},$$
$$R_B = 55{,}92 \text{ cm}.$$

Hieraus:

$$\frac{\text{Intensität aus der Quelle } B}{\text{Intensität aus der Quelle } A} = \frac{14{,}08^2}{55{,}92^2} = 0{,}063397.$$

Durchlässigkeit dieser „weißen“ Stelle der Autochromphotographie:

$$D = \frac{0{,}063397 \cdot 100}{1{,}2202} = 5{,}196\,\%.$$

Trotzdem daß die Stelle schön „weiß“ erschien, ließ sie viel weniger Licht durch als das unveränderte Raster.

Über die Genauigkeit der Messung geben die folgenden Originalablesungen Auskunft.

1. Autochromphotographie. Damenporträt (weiße Bluse). Die Platte wurde entzwei geschnitten; auf der einen Hälfte wurde der Silberniederschlag, der das Bild erzeugt, mit saurer Kaliumpermanganatlösung entfernt, so daß das unveränderte Raster übrig blieb. Nach Waschen und Trocknen wurde der prozentische Durchlässigkeitskoeffizient gemessen und gefunden:

R_A	R_B	$\frac{\text{Helligkeit von } B}{\text{Helligkeit von } A}$	Δ-Diff. mit dem Mittel	Δ^2
33,2	36,8	1,2286	0,0084	0,00007056
33,3	36,7	1,2146	— 0,0056	0,00003136
33,3	36,7	1,2146	— 0,0056	0,00003136
33,2	36,8	1,2286	0,0084	0,00007056
33,3	36,7	1,2146	— 0,0056	0,00003136
33,26	36,74	1,2202		$\Sigma\Delta^2 = 0{,}00023520$

Wahrscheinlicher Fehler der Messung:

$$\pm\, 0{,}67 \sqrt{\frac{0{,}0002352}{20}} = \pm\, 0{,}00298.$$

Also:

$$\frac{\text{Intensität der Quelle } B}{\text{Intensität der Quelle } A} = 1{,}2202 \pm 0{,}00298.$$

Vor B wurde die Hälfte der Platte befestigt, auf welcher der Silberniederschlag durch saure Kaliumpermanganatlösung entfernt war, so daß das Licht durch das unveränderte Raster der Platte hindurch gehen mußte, ehe es zum Photometer gelangte. Die Einstellungen waren nun:

R_A	R_B	Durchlässigkeit des unveränderten Rasters für weißes Licht	Δ	Δ^2
51,8	18,2	10,12 %	− 0,12	0,0144
51,6	18,4	10,42 %	+ 0,18	0,0324
51,8	18,2	10,12 %	− 0,12	0,0144
51,7	18,3	10,27 %	+ 0,03	0,0009
51,7	18,3	10,27 %	+ 0,03	0,0009
51,72	18,28	10,24 %		$\Sigma \Delta^2 = 0{,}0630$

Durchlässigkeit des unveränderten Rasters = 10,24 % ± 0,038 %.

Jetzt befestigte man vor der Ausstrahlungsöffnung von B den Teil der Platte, auf welchem das weiße Kleid abgebildet war, d. h. also, eine Stelle des Bildes, welche wirklich „weiß“ erschien.

Die Ablesungen waren die folgenden:

R_A	R_B	Durchlässigkeit einer „weißen“ Stelle für weißes Licht	Δ	Δ^2
55,9	14,1	5,21 %	0,01	0,0001
56,2	13,8	4,94 %	− 0,28	0,0676
55,8	14,2	5,31 %	0,11	0,0121
55,9	14,1	5,21 %	0,01	0,0001
55,8	14,2	5,31 %	0,11	0,0121
55,92	14,08	5,20 %		$\Sigma \Delta^2 = 0{,}0920$

Durchlässigkeit der „weißen“ Stelle = 5,20 % ± 0,045 %.

2. Autochromphotographie. (Damenporträt, weißes Kleid.) Das „Weiß“ war ausgesprochen, aber weniger glänzend als auf Platte Nr. 1.

Verhältnis der Strahlungen der Quelle B und A.

R_A	R_B	$\frac{\text{Helligkeit von } B}{\text{Helligkeit von } A}$	Δ	Δ^2
32,3	37,7	1,3623	0,0186	0,00034596
32,5	37,5	1,3314	− 0,0123	0,00015129
32,4	37,6	1,3467	0,0030	0,00000900
32,4	37,6	1,3467	0,0030	0,00000900
32,5	37,5	1,3314	− 0,0123	0,00015129
32,42	37,58	1,3437		$\Sigma \Delta^2 = 0{,}00066654$

$$\frac{\text{Intensität der Strahlung aus } B}{\text{Intensität der Strahlung aus } A} = 1{,}3437 \pm 0{,}00387\,.$$

Das unveränderte Raster vor der Ausstrahlungsöffnung von *B*.

R_A	R_B	Durchlässigkeit des unveränderten Rasters für weißes Licht	Δ	Δ^2
51,2	18,8	10,03 %	0,08	0,0064
51,3	18,7	9,89 %	− 0,06	0,0036
51,3	18,7	9,89 %	− 0,06	0,0036
51,2	18,8	10,03 %	0,08	0,0064
51,3	18,7	9,89 %	− 0,06	0,0036
51,26	18,74	9,95 %		$\Sigma \Delta^2 = 0{,}0236$

Durchlässigkeit des unveränderten Rasters für weißes Licht = 9,95 % ± 0,023 %.

Eine „weiße" Stelle vor der Ausstrahlungsöffnung von *B*.

R_A	R_B	Durchlässigkeit einer „weißen" Stelle für weißes Licht	Δ	Δ^2
57,7	12,3	3,38 %	− 0,14	0,0196
57,3	12,7	3,66 %	0,14	0,0196
57,5	12,5	3,52 %	0,00	0,0000
57,6	12,4	3,45 %	− 0,07	0,0049
57,4	12,9	3,59 %	0,07	0,0049
57,50	12,50	3,52 %		$\Sigma \Delta^2 = 0{,}0490$

Durchlässigkeit der „weißen" Stelle für weißes Licht = 3,52 % ± 0,033 %.

3. Autochromphotographie. (Herrenporträt, blaue Uniform, weiße Handschuhe.)

Die Handschuhe erschienen auf der Photographie „schneeweiß".

Verhältnis der Lichtstrahlung der Quellen *A* und *B* wie vorhin = 1,3437 ± 0,00387.

Das unveränderte Raster vor der Ausstrahlungsöffnung von *B*.

R_A	R_B	Durchlässigkeit des unveränderten Rasters für weißes Licht	Δ	Δ^2
50,4	19,6	11,26 %	0,32	0,1024
50,7	19,3	10,78 %	− 0,16	0,0256
50,5	19,5	11,10 %	0,16	0,0256
50,8	19,2	10,63 %	− 0,31	0,0961
50,6	19,4	10,94 %	0,00	0,0000
50,60	19,40	10,94 %		$\Sigma \Delta^2 = 0{,}2497$

Durchlässigkeit des unveränderten Rasters für weißes Licht = 10,94 % ± 0,075 %.

Die „weiße“ Stelle vor der Ausstrahlungsöffnung von *B*.

R_A	R_B	Durchlässigkeit einer „weißen“ Stelle für weißes Licht	Δ	Δ^2
52,8	17,2	7,90 %	0,07	0,0049
53,0	17,0	7,66 %	− 0,17	0,0289
52,8	17,2	7,90 %	0,07	0,0049
52,9	17,1	7,78 %	− 0,05	0,0025
52,8	17,2	7,90 %	0,07	0,0049
52,86	17,14	7,83 %		$\Sigma \Delta^2 = 0,0461$

Durchlässigkeit einer „weißen“ Stelle für weißes Licht = 7,83 % ± 0,032 %.

Mittelwert aus diesen drei Versuchsreihen.

	Durchlässigkeit für weißes Licht	
	des unveränderten Rasters	einer „weißen“ Stelle
Platte Nr. 1 . . .	10,24 %	5,20 %
Platte Nr. 2 . . .	9,95 %	3,52 %
Platte Nr. 3 . . .	10,94 %	7,83 %
Mittel	10,38 %	5,52 %

Es ergibt sich daraus:

Trotzdem die „weißen“ Stellen viel heller erscheinen, als das unveränderte Raster, ist ihre Durchlässigkeit für weißes Licht wesentlich kleiner. Es muß also eine objektive Veränderung der Bromsilberschicht vorliegen.

b) Mikroskopische Untersuchung.

Bei mäßiger Vergrößerung (300—500) erkennt man sofort eine auffallende Differenz zwischen dem unveränderten Raster und einer „weißen“ Stelle auf einer Autochromphotographie. Das Bild des unveränderten Rasters zeigt die kleinen rundlichen, farbigen Stärkekörnchen mit glatten, durchsichtigen Oberflächen.

Im Bild einer „weißen“ Stelle erblickt man auf den farbigen Stärkekörnchen feine Granulationen von ausgeschiedenem schwarzen Silber.

So erklärt sich ohne weiteres die verminderte Durchlässigkeit der „weißen" Stelle gegenüber dem unveränderten Raster, wie sie durch die photometrische Untersuchung nachgewiesen worden ist.

Hierdurch wird nochmals in absolut sicherer Weise die objektive Veränderung der Bromsilberschichte durch die Einwirkung von weißer Belichtung erwiesen.

Dieses durch schwarze Silbergranulationen modifizierte Raster gibt offenbar in der Durchsicht ein viel besseres „Weiß" als das unveränderte Raster, wie dasselbe von der Fabrik hergestellt wird. Das durch die gefärbten Stärkekörnchen zur Bromsilberschichte gelangende weiße Licht verändert offenbar nicht alles Bromsilber, so daß dasselbe bei der ersten Entwicklung vollständig zu Silber reduziert und dann in der sauren Permanganatlösung aufgelöst wird. Wäre dies der Fall, so könnte die zweite Entwicklung keine schwarzen Silbergranulationen ausscheiden, sondern es müßte das rötlich-graue unveränderte Raster übrig bleiben. Es scheint also, als ob durch passende „weiße" Belichtung und die darauffolgenden gewöhnlichen Operationen (1. Entwicklung, Auflösung des ausgeschiedenen Silbers, 2. Entwicklung) ein besseres Raster erzeugt werde, als es die Fabrik zu liefern imstande ist.

Ein letzter zwingender Beweis dafür, daß die genannten Silbergranulationen dem Raster die Eigenschaft erteilen, im durchfallenden Licht „weiß" (und nicht rötlich-grau) zu erscheinen, kann durch folgenden einfachen Versuch erbracht werden.

Man bringe auf eine „weiße Stelle" in einer Autochromphotographie, z. B. auf das Bild der weißen Bluse in einem Damenporträt, einen Tropfen saure Permanganatlösung und wasche nach einigen Minuten den Tropfen im fließenden Wasser ab. Nun zeigt die kleine Stelle, aus welcher die Permanganatlösung die Silbergranulationen aufgelöst hat, im durchfallenden Licht sofort die „rötlich-graue" Farbe des Rasters, während die Umgebung das schöne reine „Weiß" behalten hat!

Ich machte nun auf einer Autochromplatte 9 : 12 die Mikrophotographie a) des unveränderten Rasters, b) einer „weißen" Stelle. Die beiden Aufnahmen wurden auf dieselbe Platte so gemacht, daß jeweilen die eine Hälfte der Aufnahmeplatte durch schwarzes Papier abgedeckt wurde.

Die Vergrößerung auf der Mattscheibe des mikrophotographischen Apparates gemessen war 335.

Man erhielt so dicht nebeneinander die beiden Bilder. Man erkennt auf der Hälfte A. die rundlichen, gefärbten, durchsichtigen Stärkekörnchen des unveränderten Rasters, während die Hälfte B. sehr schön die schwarzen Granulationen des ausgeschiedenen Silbers auf den farbigen Stärkekörnchen zeigt (siehe die Farbendrucktafel).

Damit scheint mir die Titelfrage: Wie entsteht das „Weiß“ auf Dr. Lumières Autochromplatten? beantwortet. Das „Weiß“ entsteht durch Silbergranulationen, hervorgebracht durch „weiße“ Belichtung und die gebräuchliche Entwicklung. Es wird dadurch gewissermaßen ein neues Raster erzeugt, welches ein „besseres Weiß“ gibt als die fabrikmäßig hergestellten Raster.

Damit dieses neue Raster sich bilde, müssen offenbar gewisse Bedingungen bei der photographischen Aufnahme und der Entwicklung erfüllt sein, denn nicht immer erhält man von einem „weißen Gegenstand“ ein „weißes Bild“.

Schönes bis schneeweißes „Weiß“ erhielt ich immer bei Porträtaufnahmen unter folgenden Umständen:

Aufnahmeobjekte: Weiße Kleider, weiße Blusen, weiße Blumen, weiße Handschuhe usw. auf Porträtaufnahmen.

Objektiv: Steinheil Antiplanet; Blende F./9.

Ort der Aufnahme: Im Freien, unter einem vorspringenden Dach, vor einem dunkelroten Hintergrundtuch auf der Nordseite des Gebäudes.

Dauer der Exposition: Je nach Jahres- und Tageszeit, Bewölkung, Format der Platte, Helligkeit der aufzunehmenden Farben 15—35 Sek.

Ebenso erhielt ich gutes „Weiß“ bei der Reproduktion von Autochromphotographien im Lumièreschen Reproduktions-, resp. Kopierapparat. Schlechtes Weiß bis Grau gab dagegen z. B. ein weißer Leinwandhintergrund oder ein weißer Karton, vor welchem farbige Objekte wie Papageien, Schmetterlinge usw. photographiert wurden.

Eine besondere Untersuchung soll zur Aufklärung dieser Verhältnisse angestellt werden.

Bern, Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 11. Januar 1911.)

Untersuchungen über die Spektren des Argons.

Von

Willy Stahl.

„Ein sonderbares Element" nannten Lord Rayleigh und Professor Ramsay ihr neuentdecktes Argon. Der Zufall hatte seine Entdeckung gewollt, vom Zufall abhängig schien auch vor allem sein spektralanalytisches Verhalten. Nur das eine war, wie Armstrong sagt,[1]) sicher, daß es in der Atmosphäre einen Stoff gibt, der lange übersehen worden ist, einen Stoff, der ganz außergewöhnliche Eigenschaften zeigt. Zwei unter sich verschiedene Spektren fand Crookes,[2]) der zuerst sie genauer untersuchte und ihre Linien bestimmte. Ließ er bei einem Druck von 3 mm einfache Entladung durch die Röhre gehen, so leuchtete sie rot. Wurde der Druck noch vermindert und eine Leydener Flasche in den Stromkreis eingeschaltet, so erstrahlte die Röhre in kräftigem Blau. „Ich habe", sagt Crookes, „gelegentlich eine Röhre voll Argon in so empfindsamem Zustande gehabt, daß die Farbe, sobald der Stromwender nach der einen Seite gewandt wurde, rot, sobald er nach der anderen Seite gewandt wurde, blau war." Die „Unsymmetrie der Induktionsspiralen in bezug auf die Polarität des induzierten Stromes" oder „jede kleine Unregelmäßigkeit in den metallischen Elektroden der Vakuumröhre" war also schon imstande, ein gänzlich neues Spektrum hervorzurufen. Crookes schließt seine Arbeit mit den Worten: „Soweit die Spektraluntersuchung entscheiden kann, muß meiner Meinung nach der Ausspruch getan werden, daß Lord Rayleigh und Professor Ramsay (durch die Entdeckung des Argons) ein, wenn nicht zwei Glieder der Familie der Elemente hinzugefügt haben." Dies höchst charakteristische spektrale Verhalten des Argons mußte natürlich sehr zu weiteren Untersuchungen anregen. Man suchte, ob man dem Argonspektrum nicht schon früher begegnet sei und fand es in alten Photographien des Luftspektrums.[3]) Jetzt, da man sein Spektrum kannte, tauchte es wiederholt in Quell-

gasen auf.[4]) Aber noch immer harrte die Frage der Entscheidung, ob Argon ein Element oder ein Gemisch zweier Gase sei. Das Auftreten zweier Spektra, deren doppelter Charakter nach Angabe der Entdecker besonders deutlich an den Elektroden sich zeigte, ließ diese auf ein Gasgemisch schließen. Demgegenüber sprachen aber die Untersuchungen über Schmelz- und Siedepunkt, kritische Temperatur und kritischen Druck, sowie das weitere Verhalten weit mehr für eine Einheitlichkeit des Gases.[5])

Die ersten wertvolleren Messungen des Argonspektrums verdanken wir Professor Dr. Kayser.[6]) Er veröffentlicht in seiner Abhandlung sehr genaue Wellenlängenmessungen des „roten" und „blauen" Argonspektrums, wie die Spektren der rot, resp. blau leuchtenden Kapillare der Kürze halber genannt werden, von $\lambda = 2762{,}11$ bis $\lambda = 7723{,}4$. Zu gleicher Zeit teilen Eder und Valenta[7]) die Ergebnisse ihrer Spektraluntersuchungen über Argon mit, die beide Spektren in ihrer Gesamtheit umfassen. Es zeigt sich zwischen den Ergebnissen beider Arbeiten im allgemeinen eine große Übereinstimmung. Die Spektren des Argons schienen unveräußerliches Eigentum der Wissenschaft geworden. Doch noch war das spektrale Verhalten des Argongases nicht völlig aufgeklärt. Neben dem blauen und roten Spektrum trat bei den Untersuchungen von Eder und Valenta ein drittes Spektrum auf;[7]) es entstand bei höherem Druck und sehr starker Entladung und ließ die Röhre in weißem Lichte erstrahlen. Die Linien dieses Spektrums waren verbreitert, meist einseitig nach den längeren Wellen hin, einige scharf, andere verschwommen; sie gehörten teilweise dem roten, meist jedoch dem blauen Spektrum an oder auch beiden zusammen. Während die gemeinsamen Linien des weißen und roten Spektrums koinzidierten, waren neben gleichen des blauen einige dieser Linien um $^1/_2$ bis 1 A. nach rot hin verschoben. Sollte sich bei dem einatomigen Edelgas Argon vielleicht die so lange gehegte Vermutung bestätigt finden, daß eine sehr starke kinetische Energie der Molekel und Atome, wie sie von allen uns zu Gebote stehenden Mitteln nur ein starker elektrischer Strom zu erzeugen vermag, auch eine Verschiebung der Linien zur Folge habe? Oder ist es, wie schon so oft, auch in diesem Falle nur eine Täuschung? Aber wenn sich die erste Annahme bestätigte, welch' weitgehende Folgerungen mußten sich daraus ergeben, daß Änderungen der Wellenlänge durch „innere Spektralphänomene" erzeugt werden konnten! Weiter hatte die eingehende Untersuchung der Polspektren

des Argons durch Eder und Valenta zu den alten nur neue, von jenen völlig verschiedene Resultate geliefert, ohne aber sichere Aufklärung zu geben über das spektrale Verhalten des Gases an den Elektroden. Alle diese fraglichen Ergebnisse ließen eine neue Untersuchung der Argonspektren wünschenswert erscheinen, die ich Dank einer gütigen Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rats Prof. Dr. Kayser unternahm.

Ich versuchte nach der von Rayleigh[8]) angegebenen Methode das Argon aus der Luft herzustellen. Ein prächtiger Flammenbogen zwischen den Kohlenelektroden im Innern einer verschlossenen Glaskugel ließ N und O der Luft sich vereinigen zu NO_2, das von Kalilauge absorbiert wurde. Nachdem mehreremal Luft und Sauerstoff zugeführt worden war, war die ganze Kugel mit 60 bis 70%-igem Argon gefüllt. Dieses „Rohargon“ wurde dann nach Angabe von Kayser[9]) in einem kleineren anschließenden Gefäß bis zur völligen Reinheit behandelt. Indes, das Spektrum dieses Argongases zeigte sich sehr verunreinigt durch Kohlenoxyd, war also für die Aufnahmen unbrauchbar. Die Verunreinigung rührte offenbar von dem Mißgriff her, daß ich Kohlenstäbe als Elektroden benutzt hatte. Da das Kohlenoxyd nicht zu beseitigen war, hätte ich dieselbe Herstellung mit anderen Elektroden versuchen müssen; doch sah ich davon ab; es wurden mir vom Bonner physikalischen Institut 100 ccm reines Argon, von Hilger bezogen, zur Verfügung gestellt.

Die Form der Geißlerröhren war die gewöhnliche **I**-Form. Die beiden parallelen Teile, die an ihren Enden die Elektroden trugen, waren durch eine Kapillare senkrecht zu ihren Längsrichtungen verbunden. Für die kürzeren Wellenlängen trug die Röhre gegenüber der Kapillare in ihrer Wand ein Quarzfenster. Von den Klagen der früheren Forscher, daß der Gasinhalt in der Röhre sehr schnell abnehme, was ein Glühen der Elektroden und ein Zerspringen der Röhre zur Folge habe, konnte ich nichts bemerken. Ich habe die Röhren, auch die blauen von 2,5 mm, 100 Stunden und noch länger benutzt, ohne daß mir jemals eine entzwei gesprungen sei. Anscheinend haben die dicken Aluminiumelektroden von 5 mm Durchmesser diesen Übelstand nicht aufkommen lassen. Unangenehm bemerkbar machte sich allerdings auch bei meinen Aufnahmen das starke Zerstäuben der Elektroden, „die elektrische Verdampfung“, wie sie Crookes nennt. Vor allem die starken Ströme des weißen Spektrums erzeugten bald im Innern einen mächtigen Metallspiegel,

der nach einiger Zeit sogar bis zur Kapillare reichte und den Durchgang des Lichtes verhinderte.

Die Untersuchung der angeblichen Verschiebung gewisser Linien des weißen Spektrums war mein erstes Ziel. $^1/_2$ bis 1 A. sollte nach Eder und Valenta die Verschiebung der Linien betragen. Zur Entscheidung der Frage genügte es, ein Stück des weißen Spektrums zu untersuchen, in dem sich möglichst viele, angeblich verschobene Linien befanden. Am zahlreichsten waren diese im violetten und ultravioletten Teile des Spektrums. Ich wählte das Intervall von $\lambda = 4300{,}416$ bis $\lambda = 3454{,}124$. Um eine etwaige Verschiebung einwandfrei nachweisen zu können, benutzte ich möglichst große Dispersion. Allerdings ließ sich dann erwarten, daß die Linien von geringerer Intensität, die nach Angabe von Eder und Valenta die größte Verschiebung, bis zu 1 A., aufwiesen, bei großer Dispersion nicht erschienen. Indes, ein großes Rowlandsches Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro inch mußte Aufnahmen liefern, die allen Anforderungen genügten. Die Dispersion ist derart, daß auf 50 cm lange Platten etwa 900 A. kommen. Eine Verschiebung der stärkeren Linien um nahezu $^1/_2$ A., wie sie Eder und Valenta mit ihrem kleinen Gitter von 0,75 m Radius erhalten hatten, mußte bei der großen Dispersion auch unverkennbar sein.

Das weiße Spektrum entsteht bei einem Druck von 20 bis 30 mm, sehr starkem Strom mit großen Kondensatoren. Der Druck in der zur Aufnahme verwandten Röhre betrug anfangs 22 mm. Der Strom wurde gegeben von der Sekundärspule eines Ruhmkorffschen Apparates von der Schlagweite 30 cm, dessen Primärspule von einem Batteriestrom von 36 Volt bei 3 Ampère Stromstärke durchflossen wurde. Die Röhre leuchtete alsdann blendend weiß. Das blaue Spektrum bei 2,5 mm Druck erschien am reinsten bei 18 Volt und 3 Ampère.

Die Expositionszeit war für beide Spektra verschieden. Die Linien des blauen Spektrums sind scharf, so daß selbst bei engem Spalt eine zwei- bis dreistündige Expositionszeit genügte, um eine brauchbare Aufnahme zu erhalten. Demgegenüber verlangen die verbreiterten und verschwommenen Linien des weißen Spektrums 10 Stunden Belichtung und mehr. Die Kapillare der Geißlerröhre war senkrecht auf den Spalt gerichtet, um die ganze Lichtsäule auf das Gitter wirken zu lassen. Eine Linse zwischen Röhre und Spalt vereinigte auf letzterem die Strahlen der Lichtquelle zu einem

scharfen Bilde. Zur Bestimmung von λ diente das Spektrum des Eisenbogens, das, auf die Hälfte der Platte photographiert, mit den Spitzen der Linien in das Argonspektrum hineinragte. Als Normalen wählte ich die von Fabry und Buisson.

Um ein einwandfreies Resultat zu erhalten, habe ich mehrere Aufnahmen benutzt. Dieser meiner Arbeit liegen zugrunde zwei Photographien des blauen Spektrums, eine von acht Stunden Belichtungszeit und eine von zwei Stunden, bei der also die sehr starken Linien der ersten Platte als dünne scharfe Linien auftreten und sich daher auf einige Tausendstel A. genau bestimmen lassen. Von dem weißen Spektrum habe ich drei Aufnahmen gemessen. Für die einzelnen Photographien, von denen die beiden ersten mit je einer des blauen Spektrums zusammen gemacht wurden, war das Gitter jedesmal neu justiert. Die Ausmessung ergab eine erfreuliche Übereinstimmung. Die Linien der beiden Platten des blauen Spektrums zeigten nur einen Unterschied von einigen Tausendstel A., während die sehr unscharfen und verbreiterten Linien des weißen Spektrums sich nur auf 0,010 A. genau bestimmen ließen. Wenn man indes bedenkt, daß einige dieser Linien eine Verbreiterung von 3 A. aufweisen und dabei noch sehr verschwommen sind, so läßt sich wohl schwer eine größere Genauigkeit erreichen. Nachfolgende Tabelle enthält die Messungen der einzelnen Spektra in internationalen Einheiten. Im ersten Abschnitt steht das Mittel aus den beiden Aufnahmen vom blauen Spektrum mit der Intensität, in dem folgenden das Mittel aus den drei Photographien des weißen Spektrums und Intensität, der dritte gibt die Verschiebung der Linien nach Eder und Valenta.

Der Unterschied zwischen den beiden Spektren beträgt also im Maximum 0,03 A. Eine Verschiebung der Linien, wie sie Eder und Valenta gefunden, dürfte also nach diesen Resultaten ausgeschlossen sein. Anscheinend haben Eder und Valenta durch die einseitige Verbreiterung der Linien nach Rot hin sich auch verleiten lassen, die ursprüngliche Linie mehr nach der Mitte der verbreiterten zu verlegen und haben so je nach der Eigenschaft der Linie eine mehr oder weniger große Verschiebung der Wellenlänge nach Rot hin erhalten, die bei schwacher Dispersion wohl die von ihnen festgestellte Größe erreichen konnte. Dies würde auch die auffällige Tatsache erklären, „daß die konstant bleibenden Linien fast ausnahmslos ziemlich scharf bleiben; selbst wenn eine Verbreiterung eintritt, ist dieselbe nur eine teilweise; denn es bleibt ein scharfer

Wellenlängen, gemessen in internationalen Einheiten.

Blaues Spektrum λ	Intensität	Weißes Spektrum λ	Intensität	Verschiebung nach Eder u. Valenta	Bemerkungen
3454,124	3				
64,168	2				
66,359	2				
76,789	7	3476,769	1	0,420	
78,231	2				
80,513	1				
90,855	1				
91,268	5				
91,576	8	3491,574	3		
3509,796	5	3509,826	1	0,330	
11,110	1				
14,413	7	14,442	2	0,450	
20,022	4				
21,285	3				
21,971	1				
35,346	4				
45,636	7	45,656	2		von Eder und Valenta im weißen Spektrum nicht angegeben.
45,876	7	45,866	2	0,550	
48,548	4				
		54,340	1		
59,533	9	59,549	2	0,460	
61,047	8	61,033	1	0,300	
65,055	3				
76,627	9	76,647	2	0,470	
81,639	5				
82,374	7	82,390	1	0,250	
88,458	10	88,476	3	0,170	
3605,845	1				
22,192	2				
39,849	2				
50,934	1				
55,305	3				
56,072	1				
60,479	1				
78,302	1				
3717,203	1				
18,245	3				
20,465	1				
29,285	7	3729,278	3		
37,954	3				
63,516	1				
65,306	6				
70,543	1				
80,859	6				
86,344	1				
99,266	1				
3803,229	1				
09,500	2				
26,832	2				
44,731	1				
45,356	1				
50,548	6	3850,546	2		

Fortsetzung.

Blaues Spektrum λ	Intensität	Weißes Spektrum λ	Intensität	Verschiebung nach Eder u. Valenta	Bemerkungen
3868,556	6				
72,141	1				
75,219	2				
80,367	1				
91,352	1				
91,936	3	3891,962	1		
3900,590	1				
11,586	1				
14,727	2				
25,747	2				
28,582	6	3928,588	2		
32,600	4				
44,248	3				
46,140	3				
		48,995	3		
52,726	1				
68,326	3				
79,382	2				
92,007	1				
4013,832	5	4013,860	1		
33,842	1				
35,416	1				
38,758	1				
42,856	4	42,866	1		von Eder u. Valenta im weißen Spektrum nicht angegeben.
		44,415	3		
		46,526	1		
71,960	6				
72,421	2				
76,659	1				
76,959	1				
79,517	2				
80,635	1				
82,332	2				
4103,934	7				
31,753	3				
56,110	1				
58,580	1	4158,619	10		nach Eder u. Valenta im weißen Spektrum von der Intensität 4.
		64,190	1		
78,296	1				
79,331	1				
		81,921	1		
		90,728	2		
		91,034	2		
		98,322	4		
4200,637	1	4200,648	10		nach Eder u. Valenta im weißen Spektrum von der Intensität 3.
01,904	1				
18,670	1				
22,642	1				

Fortsetzung.

Blaues Spektrum λ	Inten-sität	Weißes Spektrum λ	Inten-sität	Verschiebung nach Eder u. Valenta	Bemerkungen
4226,968	1				
28,103	4	4228,106	1		
37,199	1				
		59,387	4		
		66,313	3		
66,480	5	66,480	3		
		72,196	4		
77,531	5	77,554	1	0,370	
82,837	2				
		4300,126	3		
4300,416	1				

Kernstrich, während die verschobenen bandartig verschwommen sind".[7]) Auf meinen Aufnahmen ließ sich bei den meisten Linien am Rande noch ein deutlicher Kernstrich erkennen, der über der Verbreiterung gewöhnlich in eine längere Spitze ausgezogen war. Beim ersten Blick ins Auge fallend waren bei den Photographien vom weißen Spektrum die Linien $\lambda = 4158{,}619$ und $\lambda = 4200{,}648$; sie hatten die Intensität 10 und waren um mehr als 3 A. einseitig nach den längeren Wellenlängen hin verbreitert; Eder und Valenta geben sie nur als Linien von der Intensilät 4 resp. 3 an. Was den Zusammenhang des weißen Spektrums mit dem blauen und roten betrifft, so zeigte sich weder das blaue noch das rote bevorzugt, sondern lediglich die Intensität der Linie war bestimmend für ihr Erscheinen im weißen Spektrum. Gegen die Messungen von Kayser und Eder und Valenta weisen meine einen konstanten Unterschied auf, der aber nur daher rührt, daß jene die Rowlandschen Normalen benutzten, ich aber die von Fabry und Buisson zugrunde legte.

Nicht geringere Sorgfalt wandte ich der Untersuchung der Polspektren zu. An der Einheitlichkeit des Argongases zweifelt heute wohl niemand mehr, da in dem spektralen Verhalten des Argons durchaus kein Grund vorhanden ist zu der Annahme, Argon sei ein Gasgemisch — die meisten Elemente geben mehrere Spektra — und die sonstigen Versuche alle für eine Eindeutigkeit sprechen. Aber das spektrale Verhalten des Argons an den Elektroden war noch keineswegs aufgeklärt. Lord Rayleigh und Ramsay schreiben:[8]) „Wenn der Strom durch eine Induktionsspule in einer Richtung durch das Gas geleitet wird, so erscheint das Ende der Kapillarröhre, das

dem positiven Pole zugewandt ist, in röterer, das dem negativen Pole zugewandte Ende in blauer Farbe." Sie halten sie für die getrennten Spektren des Gasgemisches; dabei berufen sie sich auf die Angaben Balys, der sagt:[9]) „Wenn ein elektrischer Strom durch eine Mischung zweier Gase geleitet wird, so trennen sie sich, und das eine erscheint in dem negativen Lichte." Nutting[10]) findet die Polspektren unter sich und von den Kapillarspektren verschieden. Das Kathodenspektrum des roten Kapillarlichtes scheine im gelben, grünen und blauen Teile des Spektrums bei geringer Dispersion nahezu kontinuierlich; die blau leuchtende Kapillare gebe in dem weiten Teile der Röhre an Anode und Kathode das gleiche besondere Spektrum; in letzterem fehle die blaue Gruppe, aber die gelbe Gruppe des roten Spektrums sei vorhanden. Gegenüber diesen Angaben verdient eigentlich nur die sorgfältige und eingehende Untersuchung der Polspektren durch Eder und Valenta[7]) Berücksichtigung, da die anderen Forscher stets nur von der Farbe der Argonröhre sprechen oder höchstens den allgemeinen Charakter des Spektrums flüchtig erwähnen, „es aber unterlassen, das Glimmlicht an den Elektroden selbst genauer zu untersuchen." Nur die Resultate von Eder und Valenta gründen sich in einzig richtiger Weise auf direkte Ausmessungen der Polspektren. „Die Spektren des roten Argonglimmlichtes am positiven und negativen Pole zeigten sich ganz identisch, sowohl bezüglich der Linienzahl, als auch der relativen Intensität der Linien. Auch die beiden Polspektren des blauen Argonlichtes (mit Leydener Flaschen) waren unter sich identisch." Auffällig erscheint es, daß das rote Kapillarlicht nach Angabe von Eder und Valenta an den Elektroden ein bläuliches Glimmlicht, das blaue Kapillarlicht ein rötliches Glimmlicht hervorrufen soll. Das blaue Glimmlichtspektrum der rotleuchtenden Kapillare enthalten alle Haupt- und Mittellinien des blauen Kapillarlichtes neben einigen meist schwächeren Linien des roten Kapillarspektrums, so daß das Spektrum mehr dem blauen gleiche. Umgekehrt verhält es sich beim roten Glimmlicht der blau leuchtenden Kapillare: die stärkeren Linien des roten Kapillarlichtes — es könnte dazu wohl auch die von Nutting beobachtete „gelbe Gruppe des roten Spektrums" gehören — sind gemischt mit einigen Linien des blauen. Die überwiegende Helligkeit der ersteren gibt dem Spektrum mehr das Aussehen des roten Kapillarspektrums.

Ich versuchte also unter möglichst gleichen Bedingungen wie Eder und Valenta (2 mm Druck und Leydener Flasche) die Auf-

nahmen zu wiederholen. Die Röhre zeigte bei jeder Stromstärke an Anode und Kathode aber stets ein gleiches blaues Büschellicht, ähnlich dem in der Kapillare, in dem weiteren Teile der Röhre an Intensität abnehmend. Eine Aufnahme am großen Gitter war natürlich bei der sehr großen Lichtschwäche, wie sie ja auch aus den Angaben der früheren Forscher schon bekannt, völlig aussichtslos. Nach zehnstündiger Belichtung erhielt ich am kleinen Gitter (1 m Krümmungsradius, 16000 Linien pro inch) von Anode und Kathode brauchbare Aufnahmen. Sie stimmten unter sich und mit dem blauen Kapillarspektrum völlig überein. Die verschiedenen Resultate und die lange Streitfrage über die Eigenschaften der Polspektren dürften wohl alle ihre Erklärung darin finden, daß die verschiedenen Bedingungen des Druckes und der elektrischen Erregung an den Elektroden bald die eine, bald die andere Komponente, je nach Gunst oder Ungunst, in ihrer charakteristischen Eigenschaft als rotes oder blaues Spektrum hervortreten lassen und entsprechende Spektren erzeugen. Von einem gänzlich neuen Spektrum aber kann keine Rede sein. Ein Ausmessen dieser Linien des blauen Spektrums, deren Wellenlängen bei großer Dispersion aufs genaueste bestimmt worden waren, schien bei dieser kleinen Dispersion nutzlos.

Dagegen habe ich die Linien im roten Teile des blauen Spektrums gemessen, die bisher nur okular bestimmt worden waren und große Unterschiede zeigten. Zu erwähnen wären hier die Arbeiten von Crookes,[2]) Kayser[6]) und Runge und Paschen[11]). Da das Licht der Polspektren sehr schwach ist, so war eine lange Expositionszeit nötig. Nach sechsstündiger Belichtung erschienen die wenigen Linien des blauen Spektrums in seltener Schärfe, so daß sie sich auch bei der kleinen Dispersion des kleinen Gitters (1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch) sehr genau bestimmen ließen. Folgende Tabelle enthält die Wellenlänge in internationalen

Blaues Argonspektrum.

λ	Intensität	Messungen von Kayser	Messungen von Runge u. Paschen
6114,82	3	6114,1	6115,05
6172,19	2	6172,3	6172,7
6638,28	1	6638,6	6638,7
6639,79	1		6640,5
6643,83	3	6644,2	6644,3
6684,36	1	6684,2	6684,95

Einheiten gemessen. Zum Vergleiche sind daneben die Messungen von Kayser und Runge und Paschen nach Rowlandschen Normalen angegeben.

Im allgemeinen stimmen meine Messungen also besser mit denen von Kayser überein. Überdies erwähnen Runge und Paschen ausdrücklich, daß diese Linien des blauen Spektrums nicht genau gemessen worden seien. Gegen die Messungen von Crookes ergeben meine Bestimmungen oft einen Unterschied von einigen A.

Literatur.

1) Chem. News. **71.** 1895.

2) Zeitschr. f. phys. Chemie. **XVI.** 369. 1895.

3) Newall, Chem. News. **71.** 1895. — Neovius, Wied. Annal. **66.** 1898.

4) H. Kayser, Chem. News. **72.** 1895. — Bouchard, C. R. **121.** 1895. — Ch. Moureu, C. R. **121.** 1895. — Bamberger, Rep. Brit. Ass. 1896. — Nasini, Anderlini u. Salvadori, Mem. Accad. Lincei. (5) **2.** 1895. — Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **60.** 1896.

5) Zeitschr. f. phys. Chemie. **XVI.** 360. 1895.

6) H. Kayser, Berl. Ber. 1896.

7) J. M. Eder u. E. Valenta, Wien. Ber. **104.**

8) Lord Rayleigh, Nat. **52.** 1895.

9) Proc. Phys. Soc. 1893.

10) P. G. Nutting, Astroph. Journ. **19.** 1904.

11) C. Runge u. F. Paschen, Astroph. Journ. **8.** 1898.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Metzger & Wittig, Leipzig.

IX. Band. Ausgegeben im Juni 1911. Heft 10.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Referate.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 10.

Studien über die Detailwiedergabe in der Photographie.

Von

E. Goldberg (Leipzig).

Mit 4 Figuren.

1. Apparate zur Ermittelung der Detailwiedergabe.

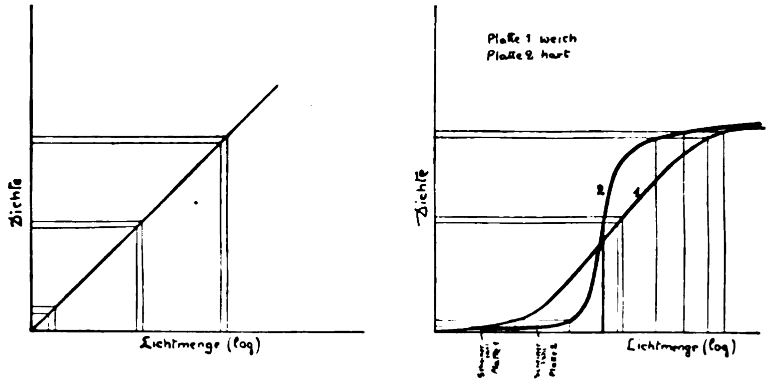
Wird ein neues Reproduktionsverfahren erfunden oder eine neue Platten- oder Papiersorte auf den Markt gebracht, so wird in den Berichten oder Gutachten darüber immer das Detailreichtum oder manchmal auch die Detaillosigkeit der damit erzielten Bilder hervorgehoben. Öfters findet man dabei, daß z. B. den Mitteltönen großes Detailreichtum zuerkannt wird, während die Lichter oder die Schatten als gänzlich detaillos bezeichnet werden. Um die Güte dieser Detailwiedergabe bestimmen zu können, wird heute rein empirisch verfahren. Es wird irgendeine Photographie, die nach der Meinung des Untersuchenden sehr detailreich ist, mit dem betreffenden Verfahren reproduziert und das Ergebnis mit dem Original verglichen. Daß dieses Verfahren durchaus unzuverlässig ist, zeigt am besten die Tatsache, daß einzelne Versuche, die mit verschiedenen Originalen gemacht sind, selten übereinstimmen und daß das Ergebnis des Vergleichs sehr stark von der Aufmerksamkeit des Beobachters abhängt. Aus diesen Gründen wäre es wichtig, irgendeine Möglichkeit zu haben, die Detailwiedergabe einwandfrei in Zahlen auszudrücken. Da, wie oben erwähnt, die Details in verschiedenen Tönen verschieden gut sein können, so kann die Wiedergabe derselben nicht durch eine Zahl ausgedrückt werden, sondern es müßte eine Reihe von Zahlen gegeben werden, die sich auf ganz bestimmte Bezirke der Halbtöne beziehen. Bevor wir zur Lösung dieser scheinbar sehr schwierigen Aufgabe schreiten, müssen wir den Begriff eines Details genau klar legen. Jedes beliebige Bild besteht aus einer großen Reihe von Einzelheiten, die sich entweder

durch die Farbe oder durch die Helligkeit voneinander unterscheiden. Liegen diese einzelnen Stellen des Bildes dicht nebeneinander, so bezeichnen wir sie als Detail des Bildes. Man kann drei verschiedene Arten der Details unterscheiden: Größendetails, Farbendetails, Helligkeitsdetails. Als Größendetails kann man z. B. die einzelnen Ziegel eines entfernten Hauses in der Photographie betrachten. Sie können sich sehr stark in der Farbe oder in der Helligkeit von dem dazwischenliegenden Mörtel unterscheiden und müssen doch als feine Details gelten, da das Auge sie im Bilde infolge ihrer Kleinheit kaum voneinander unterscheiden kann. Die Wiedergabe solcher Details hängt (abgesehen von der optischen Ausrüstung) von der Art des Kornes der Schicht ab undwird als Auflösungsvermögen der photographischen Schicht bezeichnet.[1])

Farbendetails sind z. B. die feinen Farbeneffekte in manchen orientalischen Teppichen. Die einzelnen Stellen können gleiche Helligkeit haben, unterscheiden sich aber in der Farbe. Die Wiedergabe dieser Farbendetails wird ausschließlich durch Anwendung richtig farbenempfindlicher Platten und entsprechender Aufnahmefilter erzielt, hängt also mit dem Reproduktions- oder Kopierverfahren gar nicht zusammen, so lange es sich um einfarbige Reproduktionen und Photographien handelt. — Die Helligkeitsdetails sind für die Beurteilung des Verfahrens oder des Materials die wichtigsten. Als Beispiel von diesen sollen Wolkendetails, die doch so verschieden gut durch die von den verschiedenen Reproduktionsverfahren wiedergegeben werden, angeführt werden. Alle einfarbigen Vorlagen und Zeichnungen bestehen ausschließlich aus Helligkeitsdetails und deshalb hat die Güte der Wiedergabe derselben besondere Wichtigkeit für die Reproduktionstechnik und wird in der Praxis glattweg als „Detail“ bezeichnet. Wir beschränken uns im folgenden auf das Studium dieser Helligkeitsdetails. Den Begriff eines Details (Helligkeitsdetails) haben wir also folgendermaßen festgelegt: Ein Detail ist ein feiner Unterschied in der Helligkeit zweier nebeneinander liegender Stellen des Bildes.

Ein Detail im Bilde kann erfahrungsgemäß nur dann bemerkt werden, falls der ihn darstellende Dichteunterschied größer als 0,005 bis 0,01 ist. Diese Zahl entspricht der Unterschiedesschwelle des Auges. Ist die Neigung der charakteristischen Kurve an der betreffenden Stelle gleich 45^0, so werden alle im photographierten Bilde oder Naturausschnitt sichtbaren Details auch im Negativ sichtbar sein, die Platte ist also ideal in bezug auf die Detailwieder-

gabe. Sämtliche bekannten Platten haben aber eine S-förmige Kurve. Bei allen solchen Platten ist die Steilheit der Kurve in den Lichtern und in den Schatten geringer als 45°; einem Unterschied des Logarithmus der Beleuchtung von 0,01 entspricht also hier ein Dichteunterschied, der kleiner ist als dieser Wert der Unterschiedsschwelle, mit anderen Worten: in den Lichtern und den tiefen Schatten werden feine Details unterdrückt. Bei sehr hart entwickelten Platten kommt es vor, daß die Kurve in den Mitteltönen noch steiler ist, als 45°; in diesen Tönen können also im Negativ solche Details auftreten, die im Original unsichtbar waren. Diese Verhältnisse sind in der Figur 1 durch die Kurven



Figur 1.

veranschaulicht. Um die Detailwiedergabe einer Platte zu bestimmen, muß man also einfach die Neigung an bestimmten ausgewählten Stellen der Kurve ermitteln und in irgendwelchen Zahlen ausdrücken. Man könnte als solche Stellen die einzelnen Stufen des Scheinerschen Sensitometers wählen, aus verschiedenen Gründen wird jetzt gestrebt, die Zahl solcher Stufen zu verringern und die Expositionszeiten mit dem Verhältnis 1 : 2 (statt 1 : 1,26) anwachsen zu lassen. Es können jedoch verschiedene Wege eingeschlagen werden, um das zeitraubende Photometrieren und Zeichnen der Kurve zu umgehen, wie es im folgenden gezeigt werden wird.

Von den verschiedenen Ausführungsformen der Apparate zur Bestimmung der Detailwiedergabe sollen nur zwei beschrieben werden. Im ersten wird als Mittel zur Abschwächung des Lichtes ein rotierender Kreisel, im zweiten ein neutral grauer Keil benutzt.

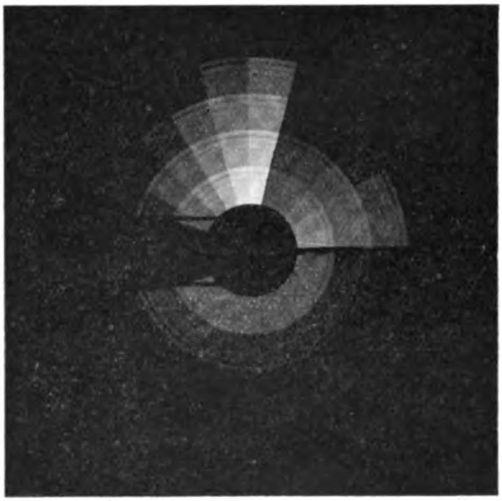
Der Hauptteil des ersten von diesen Apparaten besteht aus einer Glasscheibe, wie sie in der Figur 2 in natürlicher Größe abgebildet ist; die darauf befindliche Zeichnung wurde erst in zehnfachem Maßstabe negativ gezeichnet, mittels einer Kollodiumplatte photographiert, diese letztere durchbohrt und rund geschnitten; die ganz feinen Linien in der Mitte der Platte erleichtern das spätere Zentrieren auf der Welle. Die Belichtungszeiten der einzelnen Stufen verhalten sich wie 1:2; beim Drehen der Scheibe, das am besten mittels eines kleinen Motors bewerkstelligt wird, entstehen wie bei



Figur 2.

dem bekannten Scheinerschen Sensitometer, Ringe, die die Lichter, Mitteltöne und Schatten des Bildes darstellen. Das gesamte Belichtungsintervall der von mir benutzten Scheibe beträgt 1:32; bei Prüfung von Reproduktionsverfahren wird ein größeres nicht gebraucht, bei der Prüfung von Platten und Papieren kann man ohne weitere Schwierigkeiten die Zahl der Stufen und somit die Größe des Intervalles ausdehnen oder noch einfacher ein zweites mal und zwar 64 mal länger auf ein zweites Stück Platte oder Papier belichten. Auf diese Weise wird ein Belichtungsintervall 1:2048 erhalten, das sogar in außergewöhnlichen Fällen ausreicht. Die in jeder Stufe der Scheibe eingezeichneten verschieden lange Kreis-

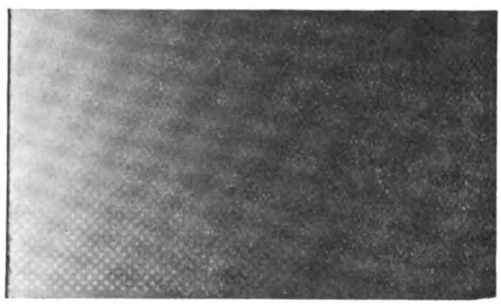
bogen sind von großer Wichtigkeit. Ihre Länge ist ganz genau bestimmt, und zwar beträgt die äußere Linie in jeder Stufe 25 % des gesamten Ausschnittes an der betreffenden Stelle, die zweite Linie 12,5 %, die dritte 6,25 %, die vierte 3,12 %, die fünfte 1,55 %. Beim Drehen der Scheibe entsteht an der Stelle jeder Linie ein Helligkeits-, also ein Belichtungsunterschied gegenüber dem Hintergrund der Scheibe, dessen Größe genau durch die eben angeführten Zahlen bestimmt ist. Eine ideale photographische Platte müßte beim Photographieren dieser Scheibe im Negativ alle 25 eingezeichneten Bogen aufweisen. Wie bereits oben erwähnt wurde,



Figur 3.

ist es niemals der Fall. Die Figur 3 zeigt z. B., wie diese Scheibe bei einem Versuch durch die Photographie wiedergegeben wurde. In den Lichtern und in den Schatten fehlen die feineren Linien und nur in den Mitteltönen sind sie alle bis auf die letzte da. Selbstverständlich ändert sich die Zahl der erschienenen Linien je nach Versuchsverhältnissen. Der Apparat kann einerseits als Diapositiv beleuchtet und mit einer Kamera photographiert werden (bei Rasteruntersuchungen ist es die einzige Möglichkeit); andererseits kann man die zu untersuchende Platte direkt hinter der rotierenden Glasscheibe befestigen und mit einer unbeweglichen Lichtquelle belichten. Selbstverständlich muß die Lichtquelle möglichst konstant sein.

Auf eine andere Weise kann man die Helligkeitsabstufungen hervorrufen, indem man die einzelnen Teile der Platte länger belichtet. Diese Methode ist praktisch die einfachste, erfordert allerdings eine konstante Lichtquelle. Zur Ausführung dieser Methode wird folgendermaßen verfahren: Eine photographische Platte wird unter einem neutral grauen Keil belichtet. (Eine einfache Methode zur Herstellung derartiger Keile wird demnächst beschrieben werden.) Dann wird zwischen der Platte und dem Rauchkeil ein zweiter Keil, dessen Dichteabstufung senkrecht zu der des ersten steht, eingeschoben. Dieser zweite Keil ist außerdem durch ein gezogenes, tiefschwarzes Netz in einzelne kleine Quadrate zerlegt. Nun wird die Platte unter den beiden Keilen weiter belichtet. Das Ergebnis der beiden Belichtungen ist ein Photogramm, das das



Figur 4.

Aussehen der Figur 4 hat. Eine einfache Überlegung zeigt, daß das Zusammenwirken der beiden Keile die sämtlichen Lichtabstufungen ergibt, die in sehr weiten Grenzen überhaupt möglich sind. Das System der beiden Keile ist also nichts anderes als ein ideales Naturobjekt, dessen Details zahlenmäßig festgesetzt sind (durch die Keilkonstanten und das Verhältnis der beiden Belichtungen).

Die Länge des auf dem Photogramm eben noch sichtbaren Netzes des zweiten Keiles ist ein Maß für die Unterschiedsempfindlichkeit (U.E.) der Platte bei der betreffenden Belichtungszeit. Da nun die U.E. der Neigung der charakteristischen Kurve an der betreffenden Stelle entspricht, so kann man aus der Größe der U.E. in den verschiedenen Belichtungsstadien ohne weiteres auf die Gestalt der charakteristischen Kurve der betreffenden Platte schließen. Verbinden wir die Grenzen der Sichtbarkeit der einzelnen kleinen Quadrate auf dem Photo-

gramm durch eine Linie, so erhalten wir eine Kurve, die uns über die Abhängigkeit der U.E. von der Belichtung Aufschluß gibt und somit auch einen Ersatz der charakteristischen Kurve darstellt. Es ist somit die Möglichkeit gegeben worden, ohne Photometer mit einer einzigen Aufnahme, wenn auch nicht die charakteristische Kurve selbst, so doch eine Ableitung derselben zu erhalten. In dem folgenden Beitrag ist eine von Luther, Weigert und mir ausgearbeitete Methode beschrieben, die durch zwei Aufnahmen nicht nur eine Ableitung der Kurve, sondern die Kurve selbst ergibt. Wenn auch die oben beschriebene Ableitung der Kurve nicht als Ersatz der Kurve dienen soll, so ist es doch interessant, die mathematische Bedeutung der Kurve zu kennen. Da die Unterschiedsempfindlichkeit bei der betreffenden Belichtung um so besser ist, je höher die einkopierten kleinen Quadrate zu sehen sind, so kann man bei entsprechend abgestimmten Keilen annehmen, daß als Ordinate der Kurve der Wert für die U.E. aufgetragen ist. Als Abszisse werden wie immer die Logarithmen der Belichtungen aufgetragen ($\log i \cdot t$). Da als Wert für die U.E. nach Precht[2]) der Differentialquotient der charakteristischen Kurve $\frac{dD}{d \lg i \cdot t}$ angenommen wird, so erhalten wir als Differentialquotient der Schwellenkurve, wie wir der Kürze wegen die Kurve der Figur 4 bezeichnen wollen, den Ausdruck $\frac{d^2 D}{d (\lg i \cdot t)^2}$. Auch daraus ist ohne weiteres ersichtlich, daß aus der Gestalt der Schwellenkurve auch die Gestalt der charakteristischen Kurve abgeleitet werden kann. Bei den photographischen Platten ist die Ableitung nicht tunlich, da andere viel bessere und genauere Methoden zur Bestimmung der charakteristischen Kurve bekannt sind. Nur bei photographischen Papieren und insbesondere bei Reproduktionsverfahren, wo die Bestimmung der charakteristischen Kurve vielfach auf große Schwierigkeiten stößt, wird die oben beschriebene Methode zur Feststellung der charakteristischen Kurve herangezogen werden können.

2. Beziehungen zwischen der charakteristischen Kurve und der Unterschiedsempfindlichkeit.

Im vorstehenden ist der Begriff der Detailwiedergabe und die Methoden zur Bestimmung der U.E. von photographischen Schichten von dem Standpunkte entwickelt worden, daß als das Maß für die

U.E. der von Precht[2]) angegebene Differentialquotient der charakteristischen Kurve $\frac{dD}{d\lg i\cdot t}$ ist.

Es ist jedoch sehr fraglich, ob dieser Ausdruck in der Tat die U.E. darstellt und ob überhaupt aus der charakteristischen Kurve der Wert der Detailwiedergabe abgeleitet werden kann.

Das menschliche Auge besitzt ebenso wie die photographische Platte die Eigenschaft, auf Helligkeitsunterschiede zu reagieren. Hier wird diese Eigenschaft als „Unterschiedsempfindlichkeit" bezeichnet und zur Bestimmung dieser U.E. sind verschiedene Verfahren ausgearbeitet. In der allgemeinen Instrumentenkunde wird schließlich oft schlechthin als „Empfindlichkeit" diejenige Änderung der zu messenden Erscheinung bezeichnet, die notwendig ist, um einen Ausschlag des Instrumentes zu bewirken.[3]) Es liegt nahe, die sehr entwickelten Methoden der Psychophysik und der Instrumentenkunde auch auf die photographischen Probleme anzuwenden. Dann ergibt sich folgendes:

Die charakteristische Kurve stellt nur die Abhängigkeit der Schwärzung von der Belichtung, also das Schwärzungsgesetz der Platte dar. Über die U.E. besagt dieses Gesetz aber gar nichts. Aus der Kurve ist deshalb die Unterschiedsempfindlichkeit überhaupt nicht zu entnehmen. Wir gebrauchen dabei das Wort Unterschiedsempfindlichkeit in dem Sinne wie es in der Instrumentenkunde und in der Psychologie gebraucht wird. Da dies nicht ohne weiteres einleuchtend ist, so soll ein Beispiel angeführt werden. Das Gesetz des Tangensgalvanometers lautet: $\operatorname{tg}\varphi = \frac{2\pi\cdot i}{r\cdot H}$, wo φ der Ausschlag des Zeigers in Graden, i die Stromstärke, r der Radius der Wicklung und H die magnetische Horizontalintensität ist. Falls wir eine Kurve, die die Abhängigkeit des Ausschlags von der Stromstärke darstellt, zeichnen würden, so wäre die Gestalt dieser Kurve für alle Instrumente, die die gleichen Abmessungen (Durchmesser der Wicklung) besitzen, gleich. Aus der Gestalt der Kurve wäre es aber durchaus unmöglich, irgendeinen Schluß auf die absolute Empfindlichkeit oder Unterschiedsempfindlichkeit des Galvanometers zu ziehen. Und in der Tat wäre ein Galvanometer, dessen Magnetnadel in Stahllagern liegt, viel unempfindlicher, als wenn diese Nadel auf einem dünnen Seidenfaden aufgehängt ist. Trotz des manchmal gleichen Ausschlages bei bestimmter Stromstärke können also die beiden Galvanometer verschieden empfindlich

sein. Ein anderes Beispiel: Das Weber-Fechnersche Gesetz besagt, (in Anwendung auf die Lichtempfindungen), daß die Stärke der Empfindung dem Logarithmus der Lichtstärke proportional ist. Trägt man als Ordinate die Empfindungsstärke und als Abszisse die Logarithmen der zugehörigen Lichtstärken auf, so erhält man eine gerade Linie als dem Weber-Fechnerschen Gesetze entsprechende Kurve. Aus dieser Kurve ist es aber auf keine Weise möglich über die Größe der U. E. des Auges sich einen Begriff zu machen. Wohl aber ist es möglich, aus der Gestalt der Kurve zu entnehmen, daß die U.E. des menschlichen Auges innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Lichtstärke ist, denn bei allen anderen gleichbleibenden Bedingungen ist die U.E. der Neigung der Kurve proportional. Je geringer die Steilheit der Kurve ist, desto größer ist der Ausschlag, der einer kleinen Steigerung der Lichtstärke entspricht. Man kann also aus der Gestalt der Kurve die relative U.E. ohne weiteres bestimmen. Umgekehrt kann man bei Kenntnis der U.E. bei verschieden großen Reizen (oder Lichtstärken) ohne weiteres die Gestalt der Kurve bestimmen, da dann die Größe der Neigung der Kurve an den verschiedenen Stellen gegeben ist. So wurde z. B. in der Psychologie verfahren, um die Abhängigkeit der Empfindung vom Reiz zu bestimmen.[4])

Die obigen Ausführungen zeigen uns folgendes:

1. Aus der Gestalt der charakteristischen Kurve ist es unmöglich, den absoluten Wert der U.E. bei verschiedenen Belichtungen zu entnehmen.

2. Die Neigung der charakteristischen Kurve ist der relativen U.E. proportional.

3. Als Ausdruck für die U.E. einer bestimmten photographischen Schicht ist nicht $\frac{dD}{d \lg i \cdot t}$, sondern $\frac{\Delta D}{\Delta \lg i \cdot t}$ anzusehen.

4. Die wichtigste Folgerung der obigen Betrachtungen ist, daß ein bestimmter Differentialquotient der charakteristischen Kurve nicht vorhanden ist und daß also die Kurve nicht stetig verläuft, sondern aus treppenförmig ansteigenden kurzen geraden Linien besteht.

Als Beweis für diese letzte Folgerung können eigentlich sämtliche Messungen der charakteristischen Kurve dienen, denn es ist wohl kaum vorgekommen, daß die durch eine Messungsreihe gewonnenen Punkte sich tatsächlich in eine stetige Kurve einfügen.

Die Mittelwerte aus vielen Messungsreihen fügen sich dagegen meistens sehr gut in die Kurvenform ein. Diese letztere stetige Kurve entspricht also gar nicht der tatsächlich gemessenen Platte, sondern einer idealen Platte, die kornlos ist, absolut gleichmäßige optisch leere Schicht hat usw. Theoretisch kann man doch bei einer unendlich großen Reihe von Messungen auf der unempfindlichsten Wage absolut genau wägen und mit einem ganz groben Galvanometer die genauesten Messungen von Stromstärken ausführen. Es wäre aber durchaus falsch, aus dieser großen Reihe von Messungen die „charakteristische" Kurve einer bestimmten Wage oder eines Galvanometers zu entnehmen. Aus den vielen Messungen wird man nur die für sämtliche gleich gebaute Galvanometer, resp. Wagen gültige Kurve feststellen können.

Je besser die U.E. der Platte oder des Papieres ist, desto kleiner werden die einzelnen Stufen der unstetigen charakteristischen Kurve sein. Bei kornlosen Schichten (z. B. bei Lippmannplatten) werden diese Stufen voraussichtlich so klein sein, daß die unstetige Kurve einer stetigen sehr nahe kommen wird. Bei gewöhnlichen Bromsilber-Trockenplatten sind diese Stufen noch sehr schwer genau festzustellen, da sämtliche bis jetzt gebaute Schwärzungsmesser infolge bestimmter Eigentümlichkeiten in der Konstruktion Fehler von mehreren Prozenten der Lichtstärke ergeben. Genaue Messungen können also nicht mit Einzeleinstellungen gemacht werden, es muß vielmehr der Mittelwert von vielen Einstellungen genommen werden. Bei grobkörnigen Papieren und ganz besonders bei photomechanischen Reproduktionsverfahren (z. B. bei der Autotypie) sind die Stufen der Kurve so groß, daß sie mit unseren experimentellen Hilfsmitteln (wie z. B. nach der oben beschriebenen Methode) ohne weiteres festgestellt werden können. Durch die Verschiedenheit dieser Stufen erklärt es sich, daß trotzdem die charakteristische Kurve der sämtlichen Reproduktionsverfahren keine großen Unterschiede aufweist, die Reproduktionen außerordentlich verschieden in ihrem Detailreichtum sind. Gerade dieser Umstand hat mich zu einer Revision unserer Anschauungen über die charakteristische Kurve bewogen.

Die Größe der Stufen ist also ein Maß für die U.E. der betreffenden photographischen Schicht. Zeichnet man sehr viele unstetige Kurven, die aus den einzelnen Messungsreihen erhalten sind, aufeinander und verbindet die äußeren Kanten der treppenförmigen Kurven miteinander, so erhält man eine dicke stetige Kurve,

deren Dicke (in horizontaler Richtung gemessen) innerhalb einer Kurve variieren kann. Bei verschiedenen photographischen Schichten wird diese Dicke der Kurve sich stark ändern und könnte direkt als Maß der Detailwiedergabe, d. h. der Unterschiedsempfindlichkeit, angesehen werden.[5])

Aus den obigen Ausführungen folgt, daß das Problem der Konstruktion und Deutung der charakteristischen Kurve nicht endgültig entschieden ist und daß die mathematische Gestalt dieser Kurve für die Bestimmung der Unterschiedsempfindlichkeit nicht allein maßgebend ist.

Leipzig, Kgl. Akademie f. graphische Künste.

Anmerkungen.

1) Vgl. z. B. Mees, Proc. Royal Soc. London, Serie A, **83.** 10. 1909. — Scheffer, Phot. Korresp. 1910, S. 430.

2) Precht, diese Zeitschr. **1.** 267. 1903.

3) Vgl. z. B. die Definition des Begriffes „Unempfindlichkeit" durch Gramberg, Technische Messungen, S. 5 und 6. 2. Auflage. Berlin 1910.

4) Vgl. z. B. Ebbinghaus, Psychologie, Bd. I. Leipzig 1905, S. 526.

5) Den Begriff der Dicke der charakteristischen Kurve verdanke ich einer Anregung von Prof. Dr. Luther.

Über die automatische Herstellung der charakteristischen Kurve.

Von

E. Goldberg, R. Luther und F. Weigert.

Mit 7 Figuren.

Im folgenden publizieren wir gemeinsam eine Abhandlung, die eine gewisse Vorgeschichte hat. In Gesprächen mit Goldberg über die in der vorangegangenen Mitteilung beschriebenen Methode kam Luther etwa im Dezember 1908 auf das im folgenden mitgeteilte Verfahren und machte auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Photographie, Dresden, Juli 1909 hierüber in der Diskussion über Sensitometrie eine kurze Mitteilung.[1]) Zu pädagogischen Zwecken wurde dieses Verfahren sowohl von Goldberg wie von Luther wiederholt angewandt und beide waren bemüht, das Ver-

fahren zu einem quantitativen auszubauen. Anfang 1910 hat Weigert unabhängig dasselbe Verfahren gefunden und das Prinzip mitgeteilt.[2]) Die Ausarbeitung geschah nach der vergleichenden und pädagogischen Seite. Nach freundschaftlicher Übereinkunft teilen wir im folgenden unsere Resultate gemeinsam mit.

In der von Hurter und Drieffield in die wissenschaftliche Photographie eingeführten „charakteristischen Kurve" sind als Abszissen die dekadischen Logarithmen der Belichtung (Belichtung mal Zeit)[3]) als Ordinaten, die im Entwickler resultierenden „Dichten" oder „Schwärzungen", d. h. die dekadischen Logarithmen der Opazitäten $\frac{\text{auffallendes Licht}}{\text{durchgelassenes Licht}}$ eingetragen.

Die experimentelle Ermittelung der „charakteristischen Kurve" erfolgt zu zweierlei Zwecken, die manche Übergänge zeigen: Zur quantitativen Bestimmung der photographisch wesentlichen Eigenschaften erstens einer Plattensorte und zweitens der Behandlungsart der Platte (Entwicklung, Verstärkung usw.). Im ersten Fall wird durch hinreichend lange Entwicklung mit einem nichtrapiden nur ein graues Silbernegativ gebender Entwickler bis zur maximalen Gradation (γ_∞) entwickelt. Die Ausmessung der charakteristischen Schwärzungskurve gestattet dann folgende Eigenschaften der Plattensorte zahlenmäßig zu bestimmen: Schwelle und praktische Unempfindlichkeit (= Inertia) für das verwendete Licht; Länge des geradlinigen Teils und damit Spielraum der Exposition in Abhängigkeit von Exposition und Intervall der Helligkeitsabstufungen des aufzunehmenden Objektes; maximal erreichbare Gradation resp. Unterschiedsempfindlichkeit. Von sämtlichen Dichten wird hierbei der „Schleier", als theoretisch nur die Kopierdauer vergrößernd in Abzug gebracht. Wenn die Behandlungsart zahlenmäßig charakterisiert werden soll, so wird die Gestalt und Lage der charakteristischen Kurve (also auch der Schleier) und die Entwicklungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Plattensorte, Plattenalter und Entwicklungsart d. h. Zusammensetzung, Konzentration, Temperatur und Menge des Entwicklers, sowie Entwicklungsdauer bestimmt, resp. die Änderung der charakteristischen Kurve nach Verstärken, Umkopieren und Abschwächen ermittelt.

Praktisch wird meist die abgestufte Belichtung mit einem nach dem Hurter und Drieffieldschen Typus gebauten Apparat (Scheiner, Simon, Sheppard und Mees) in der Weise hergestellt, daß bei konstanter Beleuchtung die Belichtungsdauer in

zahlenmäßiger Weise verändert wird. Hierbei wird meist stillschweigend der Schwarzschildsche Exponent = 1 angenommen, d. h. die Belichtungen proportional den Belichtungsdauern gesetzt. Auch wird nicht bei der intermittierenden Beleuchtung auf die Abweichung der Plattenschwärzung vom Talbotschen Gesetz Rücksicht genommen und meist auch der Unterschied in der spektralen Zusammensetzung der Lichtquelle und des Tageslichtes zunächst nicht berücksichtigt.

Die im Entwickler resultierenden Dichten werden meist auf photometrischem Wege mit dem Auge (Polarisationsphotometer, Keilphotometer) bestimmt. Bei dieser Photometrie wird stillschweigend vorausgesetzt, daß die optisch gemessene Dichte auch ein Maß für die photographische Dichte ist. Dies trifft natürlich nur dann zu, wenn die Farbe des Negativs ein reines Grau ist. Bei jedem Entwickler, bei jeder Verstärkung oder Abschwächung, die einen selektiv absorbierenden Niederschlag ergeben, trifft dies natürlich nicht mehr zu. Die optische Photometrie hat ferner die Unbequemlichkeit, daß Dichten über 3 nur schwierig zu messen sind.

Wir haben nun versucht, ein Verfahren auszuarbeiten, welches wenigstens einige der oben erwähnten Übelstände nicht besitzt und das vor allem gestattet, die charakteristische Kurve ohne jedesmalige Messungen sich automatisch abbilden zu lassen. Wir beschreiben das Verfahren in der bisher erreichten Gestalt.

Der Hauptbestandteil der Apparatur ist ein neutraler Graukeil[4]) von quadratischer Form (ca. 9 × 9 cm). Dieser Keil wird ein für allemal durchphotometriert, so daß man seine Dichte für jeden Abstand von der Kante kennt. Es genügen zwei Messungen, da die Dichte linear mit dem Abstand von der Keilkante steigt.

Die zu untersuchende Platte erhält hinter diesem Graukeil eine bemessene Belichtung und wird dann entwickelt. Nach dem Fixieren und Trocknen des Negativs legt man den um 90° gedrehten Graukeil auf die Platte und sieht dann bereits gegen das Licht mit dem Auge ungefähr die Gestalt der charakteristischen Kurve als Ort gleicher Dichten.

Da dieses Verfahren, einen Graukeil von linear zunehmender Dichte kreuzweise über eine Helligkeits- resp. Dichteskala zu legen und dadurch die „Schatten“- resp. „Helligkeitskurve“ zu erhalten, allgemeiner Anwendung fähig ist und in speziellen Fällen schon angewandt worden ist (Graukeil über Spektrographenspalt, resp.

Spektroskop), so sei hier kurz der allgemeine Beweis für das Eintreffen der Erscheinung gebracht in spezieller Anwendung auf den uns interessierenden Fall.

A sei eine Platte, deren Dichte D_P nur eine Funktion (und zwar eine beliebige Funktion) φ von der Abszisse ist. Innerhalb jeder Ordinate sei die Dichte konstant; B sei ein Graukeil, dessen Dichte D_K eine lineare Funktion der Ordinatenwerte y allein ist.

$$D_P = \varphi(x), \qquad D_K = a(b + y). \tag{1}$$

Schiebt man nun den Keil parallel zur X-Achse auf die Platte, so wird die resultierende Gesamtdichte D_Σ an einem beliebigen Punkt gleich sein:

$$D_\Sigma = D_P + D_K = \varphi(x) + a(b + y). \tag{2}$$

Der geometrische Ort von Punkten gleicher Gesamtdichte resp. gleicher Opazität, die „Isopake"[5]) ist durch die Formel

$$\varphi(x) + a(b + y) = c \tag{3}$$

gegeben und stellt, wie die Formel

$$\varphi(x) = D_P = c - a(b + y) = (c - ab) - ay \tag{4}$$

lehrt, eine Kurve dar, deren Ordinaten bis auf ein konstantes Glied proportional den Negativdichten sind. Der Proportionsfaktor, sowie das additive Glied hängen in leicht ersichtlicher Weise von den Keilkonstanten, der relativen Lage von Keil- und X-Achse sowie von dem Zahlenwert c der Isopake ab.

In unserm speziellen Falle würde mithin die Isopake parallel der „charakteristischen Kurve" verlaufen. Man kann sie objektiv erhalten, indem man die Kombination: Unter dem Graukeil erhaltenes Negativ + um 90° gedrehter Graukeil auf irgend ein Kopiermaterial kopiert.

Durch Einlegen eines feinen schwarzen Schleierstoffes zwischen dem Negativ und dem Kopierpapier kann man ein feines Netz auf der Kopie erhalten, das die Feststellung der Lage der Isopake außerordentlich erleichtert.

Am genauesten kann man den Verlauf der Isopaken auf der Kopie mit einem entsprechend eingerichteten Photometer bestimmen, so u. a. mit einem etwas veränderten Modell des Densographen,[6]) durch den man automatisch die Kurve gleicher Schwärzung der Kopie aufzeichnen läßt. Hierdurch werden allgemein übliche photometrische Methoden mit der neuen automatischen Methode bei der Bestimmung der charakteristischen Kurve kombiniert, was mancherlei

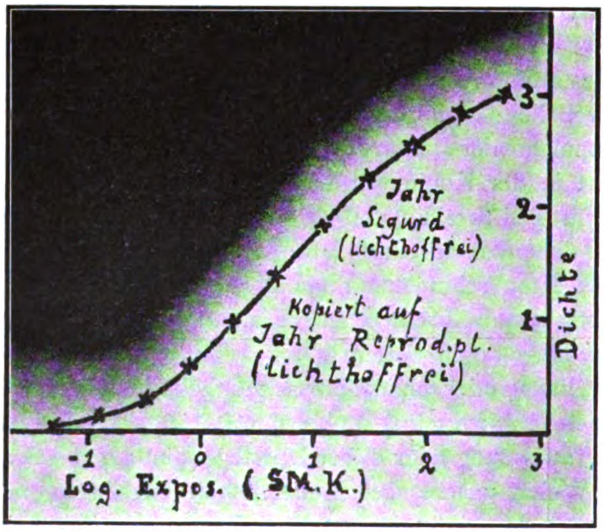
Vorzüge hat. Denn auf diese Weise wird die einzig maßgebende photographische Schwärzung, die sich manchmal von der optischen Schwärzung sehr stark unterscheidet, ermittelt und zur Konstruktion der charakteristischen Kurve verwendet.

Es ist leicht einzusehen, daß die Gestalt dieser Kurven auf der Positivkopie sich nicht ändert, wenn man die Belichtung beim Kopieren größer, oder geringer wählt: Die Kurven verschieben sich ohne Gestaltsänderung in der Richtung der *Y*-Achse. Der Nullpunkt der Ordinatenzählung ($D_P = 0$) ist also scheinbar von der Kopierbelichtung abhängig. In zahlreichen Fällen, wo es nur auf die Unterschiede der Plattendichte ankommt, ist dies kein Nachteil. Soll aber die Plattendichte absolut bestimmt werden (z. B. bei Schleierbestimmungen), so kann man sich durch einen einfachen Kunstgriff helfen: man muß nur dafür sorgen, daß eine der vertikalen Isopaken der Platte die Dichte Null hat; von dem Abszissenwert in der Kopie werden die Abszissen der Kurve gezählt. Einen derartigen Streifen von der Dichte Null erhält man entweder dadurch, daß man auf der Platte an dem Rande, wo die kleinste Dichte ist, einen schmalen zu den Isopaken parallelen Streifen durch einen subtraktiven Abschwächer vollständig von Silber befreit, oder dadurch, daß man in diesem Streifen die Gelatine ganz wegkratzt (Fig. 3 u. 7, links), oder schließlich dadurch, daß man beim Kopieren der Platte einen Streifen einer unbelichteten ausfixierten Platte anfügt.

Die Anwendung aller dieser Überlegungen auf die Sensitometrie, also das Wesen unseres sensitometrischen Verfahrens, besteht, wie ersichtlich darin, daß ein und derselbe geeichte Graukeil bei uns zu zwei ganz verschiedenen Funktionen benutzt wird: erstens zur Herstellung von Plattenbelichtungen, deren Logarithmen linear mit den *X*-Werten zunehmen, und die unabhängig von den *Y*-Werten sind, und zweitens zur Herstellung von Schattengrenzkurven, deren Ordinaten linear mit der Plattendichte wachsen. Wenn die Keilkonstanten in absolutem Maß (Dichteänderung in Abhängigkeit vom Kantenabstand in Zentimeter) und die Belichtung der Platte unter dem Keil in Sensitometerkurven bekannt sind, so kann man die charakteristische Kurve für die benutzte Art der Lichtquelle zahlenmäßig auswerten. Durch Anwendung geeigneter Lichtfilter kann auch die spektrale Zusammensetzung der Normallichtquelle berücksichtigt werden.

Gegenüber den üblichen sensitometrischen Methoden (Scheinersensitometer und optische Photometrie des Negativs) scheint unser

Verfahren einige Vorteile zu haben: Größerer Umfang der Belichtungsskala (beim großen Scheiner umfaßt sie nur ein Intervall von 1 : 200); Variation der Belichtung durch Variation der Beleuchtung bei gleichmäßiger Belichtungsdauer, was sich den Verhältnissen bei der üblichen Verwendungsart der Platte anschließt (allerdings Verwendung von absorbierenden Medien); Entbehrlichkeit der photometrischen Messungen und Möglichkeit, auch große Negativdichten zu messen. Ein sehr wesentlicher Vorteil unseres Verfahrens besteht endlich darin, daß in der Kopie auch die etwaige besondere

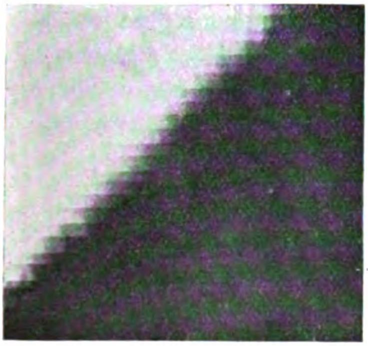


Figur 1.

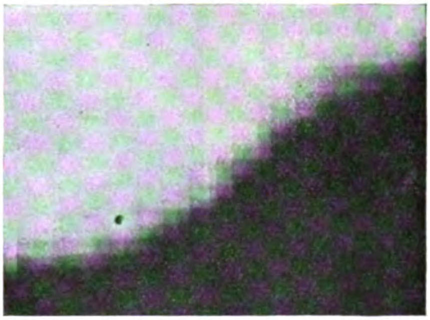
Art der Absorption des Negativs (z. B. bei sulfitfreien Entwicklern oder nach Uranverstärkung oder bei Vergrößerung mit Kondensor) dadurch quantitativ zum Ausdruck gebracht werden kann, daß man bei der Herstellung der Schattenkurve durch Kopieren dasselbe Kopiermaterial, dieselbe Lichtquelle in derselben Weise (Callier-effekt!) benutzt, wie man sie in der Praxis zu benutzen beabsichtigt.

Sofern es sich nur um die Charakteristik der Platte handelt, wird man auf diesen Kunstgriff verzichten und nur möglichst scharfe Grenzen zu erhalten bestrebt sein. Durch Kopieren, eventuell mehrfaches Umkopieren auf Reproduktionsplatten, durch langes Entwickeln und eventuelles nachträgliches Abschwächen mit einem

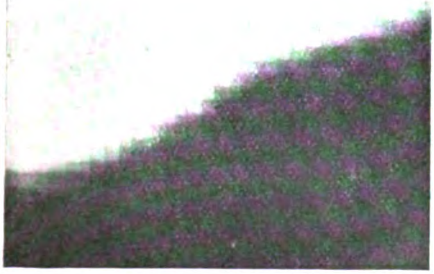
subtraktiven Abschwächer kann man die Schattengrenze außerordentlich scharf erhalten. Allerdings darf nicht vergessen werden, daß jede Unregelmäßigkeit bei der Abschwächung sich als Verzerrung der Kurve geltend macht. Wie die beifolgenden Figuren zeigen, kann die Grenze so scharf erhalten werden, daß sie für angenäherte quantitative Messungen hinreichend genau ist.



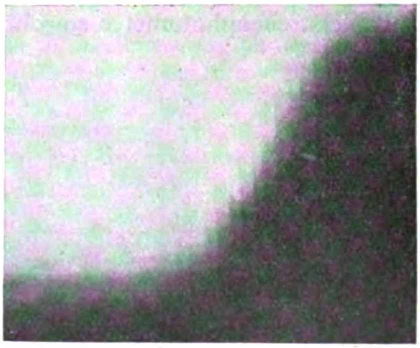
Figur 2.



Figur 3.



Figur 4.

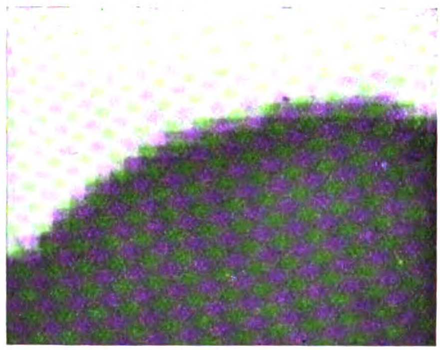


Figur 5.

Schließlich eignet sich die beschriebene Methode nicht nur zur Feststellung der Gestalt der charakteristischen Kurve von Platten, sondern ebensogut zur Prüfung von Papieren. Gerade bei photographischen Papieren ist das Photometrieren mit solchen Schwierigkeiten verknüpft, daß dieses Verfahren nur sehr selten ausgeübt wird. Bei der vorgeschlagenen Methode genügt es, das zu prüfende Kopierpapier hinter einem Keil zu belichten und die erhaltene Kopie mit einer gewöhnlichen photographischen Kamera in gleicher

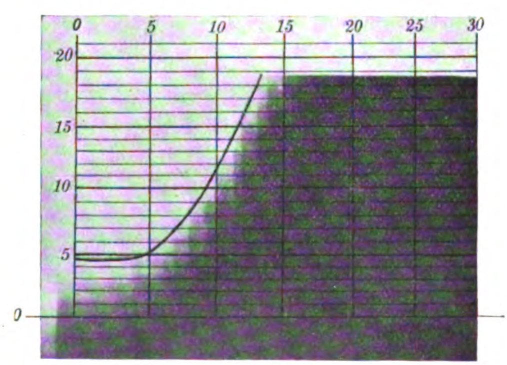
Größe aufzunehmen. Vor der photographischen Platte in der Kassette wird ein Graukeil so eingelegt, daß seine Isopaken mit den Isopaken der Papierkopie ein Winkel von 90° bilden.

Sofern es sich nicht so sehr um zahlenmäßige Angaben, son-



Figur 6.

dern um mehr qualitativen Vergleich verschiedener Platten usw. resp. um Demonstrationszwecke handelt, kann man, wie schon erwähnt, die Herstellung des Graukeils umgehen, indem man ein Papierstreifenphotometer sowohl beim Belichten wie beim Kopieren



Figur 7.

anwendet. Zwecks angenähert quantitativen Messungen kann man die Konstante des Papierphotometers für das benutzte Licht selbst bei nicht ganz farblosem Papier recht angenähert bestimmen, indem man zwei oder mehr Platten derselben Emulsionsnummer unter dem Photometer verschieden lange belichtet, identisch entwickelt und vergleicht.

Die in Figur 1 dargestellte Kurve wurde in dieser Weise zu einer quantitativen Messung verwertet: die ausgezogene Kurve ist durch Ausmessung einer zweiten Platte im Martensschen Photometer erhalten. Die Figuren 2 [7]) bis 7 wurden mit einem Pauspapierstreifenphotometer von 0,25 cm Streifenbreite erhalten. Figuren 3 und 4 stellen zwei derartig erhaltene Kurven dar, die von identisch belichteten und gleichlange entwickelten Platten, das eine Mal mit einem langsamer, das andere Mal mit einem rascher arbeitenden Entwickler erhalten wurden. Bei Figur 5 wurde eine „hart arbeitende" Platte relativ lang entwickelt; in Figur 6 wurde durch sehr langes Belichten die Solarisation erreicht.

Leipzig, Kgl. Akademie f. graphische Künste.

Dresden, Wissensch.-Photographisches Institut d. Technischen Hochschule.

Berlin, Chemisches Laboratorium der Universität.

Anmerkungen.

1) Vgl. Photogr. Rundschau 1909, S. 197.

2) Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. **12.** 506. 1910.

3) Vgl. die Ausführungen auf Seite 326.

4) Tonfreies Grauglas ist — in Gegensatz zu Angaben in der Literatur — im Handel leider nicht erhältlich. Goldberg hat eine Methode zur leichten Herstellung von neutral grauen Keilen aus Gelatinemasse ausgearbeitet, über die er hier demnächst schreiben wird.

Bei unseren ersten Versuchen bedienten wir uns Papierstreifenphotometer, hatten aber damit eine Reihe Schwierigkeiten, die wir kurz erwähnen möchten. Wegen der eigentümlichen Art der Lichtschwächung im Papier ist die Lichtschwächung der ersten Lagen pro Lage eine andere als bei größerer Anzahl (vgl. P. v. Schott, Eders Jahrb. 1910, 114); ferner ist es außerordentlich schwierig, hinreichend farbloses und homogenes Papier zu erhalten. Im Besitze des Wissenschaftlich-Photographischen Instituts der Technischen Hochschule Dresden befindet sich ein kleiner Vorrat von Papier, das von zwei Lagen ab genau die Dichte 0,30 pro Lage (also Transparenz $^1/_2$) hat und keine merklich selektive Absorption im sichtbaren Spektrum aufweist. Leider ist der nach langem Suchen zufällig gefundene Vorrat bald zu Ende, und die bisherigen Verhandlungen mit Papierfabriken, ein ähnliches Papier in größeren Mengen darzustellen, haben noch zu keinem endgültigen Resultat geführt.

5) Die „Isopake" ist identisch mit der von Weigert als „Isodiaphane" bezeichneten Linie gleicher Transparenz.

6) Vgl. Goldberg, Phot. Korresp. **46.** 226. 1910.

7) Figur 2 stellt die charakteristische Kurve eines „idealen" Negativs dar, welche in allen Gebieten normale Gradation aufweist. Die unter genau 45° geneigte Isopake wurde durch Kopieren unter zwei identischen gekreuzt übereinander gelegten Pauspapierphotometern erhalten.

Die Brauchbarkeit der Koinzidenzmethode zur Messung von Wellenlängen.

Von

Franz Papenfus.

Mit 2 Figuren.

Einleitung.

Im folgenden soll unter der Koinzidenzmethode ein Verfahren zur Bestimmung von Lichtwellenlängen verstanden werden, das auf der Gittergleichung $m_1 \cdot \lambda_1 = m_2 \cdot \lambda_2$ beruht. Diese Beziehung ist nicht beschränkt auf die Theorie der Gitter, sondern besitzt für alle Interferenzapparate Gültigkeit. Hier soll indessen das Verfahren ausschließlich für Gitter untersucht werden, wie es für diese Apparate zuerst von H. A. Rowland eingeführt wurde. Es ist dabei ein Unterschied zu machen zwischen den Plan- und Konkavgittern.

Die auffällige Überlagerung der Spektra brachte es mit sich, daß sie schon früh zur Bestimmung von Wellenlängen benutzt wurde. Als erster[1]) wandte Angström 1869 diese Methode am Plangitter an, um die durch Winkelmessung und Bestimmung der Gitterkonstante von ihm absolut gemessenen Wellenlängen gegen einander auszugleichen. Draper bezog auf Grund dieser Methode die Wellenlängen der ultravioletten Strahlen auf die der sichtbaren Strahlen. Das dabei benutzte Verfahren war aber ebenso ungenau wie die Messungen selbst, so daß sich aus den berechneten Werten ein Urteil über die Genauigkeit der Koinzidenzmethode nicht gewinnen läßt. Später unternahmen Müller und Kempf[2]) absolute Bestimmungen von Wellenlängen mit Plangittern in verschiedenen Ordnungen und gelangten zu dem Ergebnis, daß die Messungen nicht übereinstimmten im Sinne der für Gitter geltenden Gleichung. Sie berücksichtigten die auftretenden Differenzen durch Anbringen einer „Ordnungskorrektion", deren Natur von ihnen jedoch nicht näher erörtert wurde und die daher lediglich den Charakter einer willkürlichen Korrektion trägt. Kayser hält dies Verfahren zwar für unbegründet und irreführend; es wird sich aber weiter unten

zeigen, daß die Möglichkeit einer Ordnungsverschiebung für Plangitter zugestanden werden muß.

Bei Plangittern ist auf eine strenge Gültigkeit der in Frage kommenden Beziehung von vorne herein nicht zu rechnen, weil abbildende Apparate benutzt werden, die Farbenfehler zeigen, und man wird behaupten dürfen, daß die Farbenkurven der verwendeten Objektive einen direkten Einfluß auf eine gegenseitige Verschiebung der Spektra verschiedener Ordnungen ausüben. Es wird sich später zeigen, daß geringe Änderungen der Fokussierung beträchtliche Verschiebungen hervorrufen, und es ist klar, daß allgemein genaue Koinzidenzen nicht zu erwarten sind, wenn Linsen verwendet werden. Besonders auffällig werden die Abweichungen beim Vergleich weit auseinander liegender Bezirke des Spektrums, wie z. B. der sichtbaren mit den ultravioletten Strahlen, und es bleiben daher jedenfalls in den Spektralbereichen, die außerhalb des geradlinigen Teiles der Farbenkurve des Objektives liegen, Fehler zu erwarten. Dazu kommt noch, daß sich bei Linsen die Benutzung stark außeraxialer Strahlen nicht vermeiden läßt. Kurz, es ist aus den angeführten Gründen bei Verwendung von Plangittern und Linsen auf eine strenge Gültigkeit der Koinzidenzmethode ebenso wenig zu rechnen, wie es ohne eine besondere Untersuchung der abbildenden Systeme möglich ist, an Plangittern die Gültigkeit zu prüfen.

Von einer strengen Koinzidenz kann daher nur die Rede sein bei Verwendung von Konkavgittern oder einer Kombination von Plangittern mit Spiegeln. Dies letzte Verfahren hat jedoch bisher nur beschränkte Anwendung im ultraroten Bereiche gefunden. Man kann daher die Koinzidenzmethode als eine für das Konkavgitter typische Methode bezeichnen. Bei diesem Apparate ist das Verfahren unabhängig von chromatischen Fehlern, und die Theorie folgert, daß nach der Beziehung $m_1 \cdot \lambda_1 = m_2 \cdot \lambda_2$ eine exakte Koinzidenz und Abbildung der Linien bei der gleichen Einstellung stattfinden muß.

Als erster benutzte Rowland[3]) dies Verfahren, um aus einer absolut bestimmten Wellenlänge eine Reihe anderer relativ abzuleiten. Er gibt an, daß er, von einer Linie ausgehend, beim Durchrechnen durch verschiedene Ordnungen dieselbe Endlinie in Übereinstimmung mit dem Anfangswert erreicht habe. In den Händen von Rowland hat sich dies Verfahren als äußerst wichtig zur Bestimmung neuer Normalen erwiesen. Eine ausführlichere Be-

schreibung über seine Anwendung der Methode findet man in H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. I, S. 716. Im einzelnen bleibt freilich mancherlei unklar; genug, Rowland bestimmte so ein System von Normalen relativ zu der als Grundlage gewählten *D*-Linie, und dies System übertraf nicht nur die Messungen damaliger Zeit bedeutend an Genauigkeit, sondern es diente bis vor kurzem als Grundlage aller Messungen. Es lag daher auch kein Anlaß vor, die Richtigkeit der Methode und die Zulässigkeit ihrer Anwendung bei der Bestimmung von Wellenlängen zu bezweifeln, und so wurde die Koinzidenz der ersten und zweiten Ordnung vielfach benutzt, um im sichtbaren Teile Normalen zu bestimmen.

Es ist jedoch bemerkenswert, daß außer Rowland selbst niemand in konsequenter Weise die Bestimmung von Normalen mit der Methode durchgeführt hat. Der Grund mag darin liegen, daß geeignete Gitter allgemein nicht erhältlich waren. Gitter mit größerer Konstante gestatten keine Prüfung, weil hier die Dispersion zu klein ist und die Abbildungsfehler erhöht werden; bei Gittern mit großer Dispersion ist die Benutzung hoher Ordnungen ausgeschlossen. Eine Prüfung der Messungen Rowlands war daher schwierig.

Dennoch hat es an direkten Zweifeln nicht gefehlt. Wie Kayser[4]) angibt, haben er und Runge wiederholt versucht, Wellenlängen nach dem Verfahren zu bestimmen und sind dabei auf Schwierigkeiten gestoßen, deren Ursache unbestimmt blieb, da zunächst an der strengen Gültigkeit der Gleichung festgehalten wurde.

Zweifel mehr indirekter Natur entstanden, als von Fabry und Perot, Fabry und Buisson[5]) relative Messungen von Wellenlängen vorgenommen wurden, die die früheren an Genauigkeit erheblich übertrafen. Die genannten und eine Reihe anderer Beobachter gingen auf Beschluß der International Union for solar Research[6]) bekanntlich von der Kadmiumnormale aus, welche von Benoît, Perot und Fabry[7]) ebenfalls auf Veranlassung der erwähnten Vereinigung neu bestimmt und in guter Übereinstimmung mit dem älteren Wert von Michelson und Benoît[8]) gefunden wurde. Sie bestimmten relativ zu dieser absoluten Normale andere Wellenlängen nach einer Interferenzmethode, die im Grunde ebenfalls eine Koinzidenzmethode ist, allein mit sehr hohen Ordnungszahlen arbeitet, so daß Verschiebungen von Bruchteilen einer Ordnung keine Rolle spielen. Daß Verschiebungen ganzer Ordnungen nicht auftreten,

ist durch die Erfahrung hinlänglich bestätigt und daher ist dies Verfahren einwandfrei.

Die so gefundenen Zahlen waren auf eine andere Normale bezogen als auf den von Rowland benutzten, willkürlichen Wert der *D*-Linie. Es mußten sich zwischen den beiden Systemen von Normalen daher Differenzen ergeben, und es ist leicht zu sehen, daß der Quotient zweier entsprechender Zahlen aus beiden Systemen konstant sein müßte, wenn die Differenzen lediglich in der Differenz der Fundamentallängen ihren Grund hätten. Daß dies nicht der Fall ist, wurde zuerst von Müller[9]) für die älteren Normalen von Rowland bemerkt. Er fand, daß das System periodische Fehler enthielt. Fabry und Perot[5]), Eberhard[26]) und Bell[10]) zeigten, daß der in Frage kommende Quotient sich periodisch ändert und daß systematische Differenzen vorhanden sind, die bis über 0,2 A.-E. ansteigen.

Diese Differenzen übersteigen bei weitem den Fehler, der bei einer direkten Interpolation möglich wäre, und so erhob sich die Frage, woher diese systematischen Fehler im Rowlandschen System stammen. Man besann sich auf die Bemerkung Rowlands, daß er gewisse Differenzen gleichmäßig über das gesamte Spektrum verteilt habe, woraus hervorzugehen scheint, daß er selbst auf systematische Differenzen gestoßen ist. Es kann hier nicht der Ort sein, die weitere Entwicklung des neuen Systems zu verfolgen, oder in eine Diskussion der Fehler des Rowlandschen Systems einzutreten. Genaueres darüber findet man in der unten angeführten Literatur.[11]) Hier kommt lediglich der Umstand in Betracht, daß als Erklärung für die Differenzen die Fehlerhaftigkeit der benutzten Methode vorgeschlagen wurde. In der Tat hat Kayser[12]) mit Hilfe einiger Normalen von Fabry und Buisson an zwei Gittern des Bonner physikalischen Instituts einen Vergleich der zweiten und dritten Ordnung ausgeführt mit dem Ergebnis, daß an diesen Gittern bestimmte Wellenlängen um mehr als 0,03 A.-E. von den richtigen Werten abwichen. Danach wäre die Methode um das zehnfache des wahrscheinlichen Fehlers fehlerhaft. Daraus wurde der Schluß gezogen, daß es unzulässig wäre, beim Konkavgitter diese Methode zur Bestimmung von Wellenlängen zu benutzen. Eine gewisse Stütze dieser Annahme wird geliefert durch eine Untersuchung von A. Michelson,[13]) der durch theoretische Betrachtungen findet, daß gewisse Zonenfehler Verschiebungen der einzelnen Ordnungen gegeneinander bewirken könnten.

Indes wird man kaum sagen können, daß die Frage nach der Gültigkeit der Koinzidenzmethode durch diese Arbeiten streng beantwortet ist. Es wäre denkbar, daß einzelne Gitter für das Verfahren brauchbar wären, andere nicht. Ferner ist die eigentliche Natur des Vorganges, der die Ungültigkeit der Gleichung $m_1 \cdot \lambda_1 = m_2 \cdot \lambda_2$ bewirken soll, auch durch die Arbeit von Michelson nicht völlig aufgeklärt. Endlich könnte eine Reihe anderer Vorgänge scheinbare Fehler hervorrufen, die die Abweichungen innerhalb derselben Ordnung übersteigen. Es zeigt sich nämlich, daß die Genauigkeit der Interpolation vielfach bedeutend überschätzt wird. Selbst bei Aufnahmen mit großen Gittern ist eine Genauigkeit von 0,001 A.-E. nur zu erreichen, wenn man ausschließlich Aufnahmen allerersten Ranges benutzt. Messungen an derselben Platte und zwischen denselben Normalen liefern natürlich Werte, die bedeutend bessere Übereinstimmung zeigen; allein bei Interpolation zwischen verschiedenen Platten treten Abweichungen auf, die die Hundertstel erreichen, auch dann schon, wenn die Platten für eine weniger genaue Untersuchung keine Mängel aufweisen.

Dazu kommt, daß der Vergleich zwischen zwei verschiedenen Ordnungen im allgemeinen mit größeren Fehlern behaftet ist als die Messung innerhalb derselben Ordnung. Der Charakter der Linien in zwei verschiedenen Bereichen des Spektrums von erheblichem Abstande ist in den meisten Fällen sehr verschieden und desgleichen die photographische Wirksamkeit. Bei der Anwendung der Koinzidenzmethode am Gitter ist man aber darauf angewiesen, Spektralbereiche von erheblichem Abstande zu benutzen, um die zu exakten Messungen erforderliche lineare Dispersion zu erreichen, da man in sehr hohen Ordnungen nicht arbeiten kann. Es ist wohl kaum möglich, bei großen Gittern über die dritte und vierte Ordnung hinauszugehen. Die Differenz der Wellenlängen beträgt also mindestens 1000 A.-E. Die Folge davon ist, daß die Expositionszeiten für die beiden verschiedenen zur Koinzidenz gebrachten Spektralbereiche sehr verschieden sind, und es hält daher auch schwer, den zu vergleichenden Linien dieselbe Schärfe, denselben Grad der Schwärzung und denselben Durchschnittswert der Emission der Lichtquelle zu geben, da ja z. B. das Licht des Eisenbogens hinsichtlich der Umkehr und Beschaffenheit der Linien von Augenblick zu Augenblick wechselt. Dies alles führt zu dem Schlusse, daß die Genauigkeit beim Vergleich verschiedener Ordnungen nicht so groß ist wie bei der Interpolation in derselben

Ordnung. Es bedarf daher mindestens einer genauen Untersuchung über die Beschaffenheit der Platte, ehe sie zu einer so scharfen Prüfung der Methode gebraucht wird, wie sie von Kayser vorgenommen ist. Diese Prüfung der Güte einer Platte kann wieder nicht anders vorgenommen werden als durch Interpolation innerhalb jeder einzelnen Ordnung zwischen verschiedenen Normalen. Liefert dies Verfahren übereinstimmende Werte, so ist die Platte als gut zu bezeichnen, und wenn dies in verschiedenen Ordnungen der Fall ist, kann man an ihr eine Prüfung der Methode vornehmen.

Nach alledem wird man nicht sagen können, daß die Fehlerhaftigkeit der Koinzidenzmethode an sich bewiesen ist, da aus den angeführten Gründen Fehler von 0,03 A.-E. zuletzt noch erklärlich wären.

Auf der anderen Seite besitzt die Koinzidenzmethode eine Reihe von Vorzügen. Sie kann nicht nur, wie das durch Rowland geschehen ist, zur Bestimmung von Normalen benutzt werden, sondern liefert auch, namentlich im Rot, ein äußerst bequemes Mittel zur Messung von Spektren, da sie gestattet, in nahezu der Hälfte des Spektrums ohne fremde Normalen auszukommen.

Aus diesem Grunde schien es der Mühe wert, die Brauchbarkeit der Methode mit Hilfe der neuen, nach der Untersuchung von Kayser veröffentlichten Messungen von Fabry und Buisson zu prüfen, da hier eine größere Anzahl von Normalen gegeben ist, als Kayser zur Verfügung standen. Ich hoffte zugleich im Falle des Auftretens eines Ordnungsfehlers Aufschluß zu gewinnen über seine Ursache, und zwar im Sinne der von Michelson aufgestellten Theorie.

Es wäre wünschenswert gewesen, daß zu dieser Untersuchung bessere Hilfsmittel zur Verfügung gestanden hätten. Das benutzte Gitter besitzt aber nur eine mittlere Dispersion. Es ist durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Professor J. S. Ames Herrn Professor H. Konen, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, überlassen worden. Die geringere Dispersion bringt zwar den Vorteil mit sich, daß höhere Ordnungen verglichen werden können, aber Messungen von derselben Präzision wie mit großen Gittern lassen sich damit kaum erreichen.

Da man aber, wie oben erwähnt, allgemein behaupten darf, daß für viele praktische Zwecke, das ist also die Identifizierung von Linien, die Analyse von seltenen Erden beispielsweise und selbst

für die meisten Bestimmungen der Bewegungen im Visionsradius, eine Kenntnis der Wellenlänge bis auf 0,01 A.-E. genügt und da es ferner bei Aufnahmen mittlerer Güte kaum möglich ist, durch Interpolation eine größere Genauigkeit zu erreichen, so habe ich die Untersuchung nach folgendem Plane ausgeführt:

Als Grenze für den größten zulässigen Fehler ist 0,01 A.-E. gesetzt. Ich habe untersucht, ob das zur Verfügung stehende Gitter bei Wellenlängenmessungen nach der Koinzidenzmethode Fehler von größerem Betrage als der angeführten Grenze liefert und darauf zu entscheiden versucht, ob irgend welche Änderungen in den Versuchsbedingungen, wie z. B. Abblenden des Spaltes, Auswahl von Gitterzonen, auf das Verfahren von Einfluß sind.

Wenn sich zeigen sollte, daß dies nicht der Fall ist, daß also innerhalb der angegebenen Grenzen die Methode brauchbar ist, so wird der Schluß gestattet sein, daß jedenfalls Gitter existieren, welche für relative Bestimmungen nach der Koinzidenzmethode mit einer bei allen praktischen Zwecken hinreichenden Genauigkeit brauchbar sind und es wird sich für alle Besitzer solcher Apparate als lohnend erweisen, ihr Instrument einer Prüfung zu unterwerfen. Damit ist zugleich die Möglichkeit gegeben, die Methode auch weiterhin zur Bestimmung von Wellenlängen zu benutzen und sie auch zum Ausgleich und zur Prüfung der tertiären Normalen zu verwenden.

Beschreibung der Aufstellung und der Apparate.

Über die Versuchsanordnung kann ich mich kurz fassen, da sie durch die benutzten Apparate an sich bereits gegeben ist. Das Konkavgitter mit einem Krümmungsradius von rund 396 cm besaß eine geteilte Fläche von 11,5 cm Länge und 4,3 cm Höhe mit 10000 Strichen pro Zoll. Es ist im Besitz der John Hopkins University in Baltimore und, wie bereits bemerkt, von Herrn Professor J. S. Ames in liebenswürdiger Weise für mehrere Jahre geliehen worden. Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle für diese Liebenswürdigkeit den schuldigen Dank auszusprechen.

Das Gitter ist auf der einen Seite in der ersten und zweiten Ordnung, auf der anderen in der ersten und dritten Ordnung besonders lichtstark. Es besitzt eine ziemlich gute Definition, zeigt aber starke Geister und steht immerhin den Rowlandschen Gittern allererster Qualität erheblich nach. Seine verhältnismäßig große Konstante brachte es mit sich, daß man Koinzidenzen höherer

Ordnung benutzen kann bei nicht zu großem Beugungswinkel. Es wurde häufiger gereinigt durch Abwaschen mit verdünntem Ammoniak, darauffolgendes Trocknen und Abpudern mit feinster Schlemmkreide.

Die Kassette war vom Mechaniker des hiesigen Institutes angefertigt und wich von der üblichen Konstruktion ab durch die Art der Befestigung der Platten. Die photographischen Platten werden durch eine Reihe von Bügeln mit Schrauben festgehalten. Diese wieder drücken auf zwischenliegende Metallplatten und diese auf eine biegsame Unterlage von Kork, die die Platte auf die richtige Krümmung preßt.

Als Platten verwendete ich gewöhnliche und orthochromatische Schleußner-Platten auf extradünnem Glas, die sogar bequem eine Krümmung von 150 cm Durchmesser (75 cm Radius!) vertragen und mit Pinacyanol sensibilisierte Platten der Firma Wratten und Wainwright. Sämtliche Aufnahmen wurden in der gleichen Weise in einer Mischung von Glyzin und Metol entwickelt.

Der Spalt, der von der Firma Toepfer & Sohn in Potsdam bezogen war, besitzt Iridiumbacken und entspricht den auch sonst bei den Toepferschen Apparaten verwendeten Konstruktionen von Spalten.

In Ermangelung eines geeigneten Raumes und der Mittel zur Schaffung einer so vortrefflichen Aufstellung, wie sie für die großen Rowlandschen Gitter des Bonner physikalischen Institutes von Herrn Professor Konen[14]) ausgeführt und beschrieben ist, mußte mit einer improvisierten Aufstellung gearbeitet werden. Sie bestand darin, daß das Gitter auf einer in die Wand gemauerten Steinkonsole angebracht war, während Kamera und Spalt auf je einem Steinpfeiler montiert waren. Zur Verbindung und zum Lichtschutz diente ein Gerüst aus dünnen Holzstäben, die mit schwarzem Filztuch überzogen waren.

Die Mängel dieser Aufstellung, die sich dazu in der ersten Etage des Institutes befindet, liegen auf der Hand. Zunächst sind die drei Hauptteile nicht starr miteinander verbunden und somit ständigen Verrückungen durch Erschütterungen innerhalb des Institutes ausgesetzt. Sodann ist es notwendig, bei Benutzung verschiedener Ordnungen und Teile der Spektren den Steinpfeiler mit dem Spalte ganz aus seiner Stellung zu verschieben und neu aufzubauen. Weiter ist das Gitter starken Temperaturänderungen ausgesetzt, durch welche die Definition der Linien bedeutend ver-

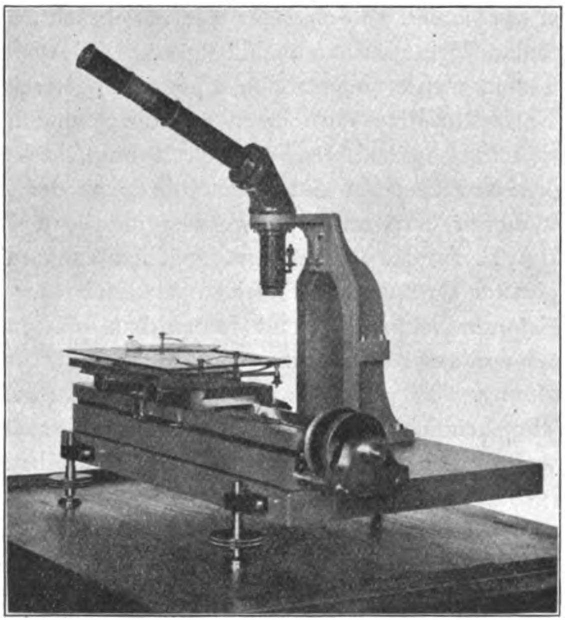
schlechtert wird. Dadurch wird die Leistungsfähigkeit beträchtlich herabgesetzt, was vielfach nicht genügend beachtet wird. Es ist leicht zu zeigen, daß Temperaturänderungen von 1° unter Umständen das praktische Auflösungsvermögen auf die Hälfte herabdrücken können. Endlich war durch diese Gitteraufstellung, die fast den ganzen zur Verfügung stehenden Raum einnimmt und dazu noch mit der Aufstellung eines kleineren Gitters in halber Höhe verbunden werden mußte, der Raum aufs äußerste beengt. Zur Erzielung brauchbarer Aufnahmen mußte daher sowohl die Tageszeit wie der Temperaturgang sorgfältig gewählt werden und es war erforderlich, fast nach jeder Aufnahme eine Nachjustierung auszuführen. Für sehr lange dauernde Anfnahmen, die sich über Stunden und Tage erstrecken, würde eine derartige, durch die Bescheidenheit des Raumes und der Mittel diktierte Improvisation natürlich unzureichend sein. Anders ist es, falls es sich um kurze Expositionszeiten handelt. Die höchsten von mir benutzten Belichtungszeiten belaufen sich im roten Teil auf $^3/_4$ Stunden; je nach Ordnung und Bezirk des benutzten Spektrums konnte damit bis auf wenige Minuten heruntergegangen werden. Unter diesen Umständen ließen sich eine Reihe guter Aufnahmen erzielen, wenn auch manche mißglückte. Das Verfahren bei der Aufnahme selbst wechselte je nach dem benutzten Spektralbereich und den zur Koinzidenz zu bringenden Ordnungen. Wenn gleichzeitig zwei Wellenlängen aufzunehmen waren, von denen die eine dem roten, die andere dem blauen Teil des Spektrums angehörte, so wurde zur Ausschaltung des kurzwelligen Bereiches ein Kaliumbichromatfilter benutzt, und außerdem die kurze Exposition dieser Linien auf zwei Teile verteilt, zu Beginn und zum Schluß der Aufnahme der langen Wellen.

Als Lichtquelle benutzte ich einen Eisenbogen, der in genau der gleichen Weise betrieben wurde, wie ihn Fabry und Buisson bei Aufnahme ihres Atlas und zugleich bei der Ausmessung der sekundären Normalen verwendeten; d. h. also, es wurden Eisenstäbe von rund 1 cm Durchmesser verwendet; der Strom betrug 5—6 Amp. und die Spannung 220 Volt. Um ein gleichmäßiges Brennen zu erzielen, wurde das von Pfund[15]) empfohlene Verfahren angewendet, auf der Anode einen Tropfen geschmolzenen Eisenoxyds anzusammeln und den Bogen zwischen diesem und dem anderen Stabe brennen zu lassen. Mittels einer Quarzlinse wurde ein vergrößertes Bild des Bogens auf den Spalt entworfen. Mit besonderer Sorgfalt wurde darauf geachtet, daß das Gitter stets voll beleuchtet

war und daß die von der Gittermitte zur Spaltmitte gehende Gerade den Bogen traf. Dagegen wurde davon abgesehen, die Unterschiede zu berücksichtigen, die zwischen den verschiedenen Teilen des Bogens bestehen und welche die Linien in verschiedenen Phasen des Brennens zeigen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Meßbarkeit einzelner Linien von der benutzten Stelle des Bogens und von der Art des Brennens abhängig ist. Da jedoch bisher keine Unterscheidung in dieser Richtung gemacht worden ist und da ferner die Praxis die Eisenlinien ohne eine solche Untersuchung als Normalen verwendet, so schien es mir angebracht, sie auch bei der vorliegenden Frage zu vernachlässigen. Die Auswahl der zu messenden Linien wurde so getroffen, daß sie im Bereich der Normalen von Fabry und Buisson lagen und die Benutzung möglichst niedriger Ordnungen gestatteten. Dadurch empfahl es sich von selbst, bei dem vorliegenden Gitter die Koinzidenz der zweiten und dritten Ordnung zu benutzen, bei welcher man den Bereich von 6000—6500 A.-E. zweiter Ordnung vergleichen kann mit 4100 bis 4400 A.-E. dritter Ordnung. Freilich macht sich hier der Unterschied der Empfindlichkeit störend bemerkbar, da das Rot eine etwa zehnmal so lange Belichtungszeit erfordert als das Blau der höheren Ordnung. Mit der Zunahme der Belichtungszeit wächst aber die Wahrscheinlichkeit von Störungen durch Erschütterungen, Temperaturänderungen und Änderungen im Bogen selbst. Immerhin wurde eine größere Zahl von guten Aufnahmen erhalten, die entweder die zweite oder die dritte Ordnung allein oder auch beide Ordnungen zusammen enthielten. Da die Messungen begonnen wurden, bevor die Durchschnittswerte der Normalen von der Solar Union angenommen waren, ferner vor der Ausmessung des Eisenspektrums durch Kayser, so mußte ich die Normalen von Fabry und Buisson benutzen und da diese zu weit auseinander liegen, durch Interpolation zwischen ihnen ein System von tertiären Normalen schaffen, auf welches die Methode angewandt werden konnte. So zerfiel die Messung in zwei Teile: 1. die Messung von tertiären Normalen in je einer Ordnung und 2. die Messung zwischen verschiedenen Ordnungen.

Zur Ausmessung diente eine neue Meßmaschine, die nach den Angaben von Herrn Professor Konen von dem Mechaniker Heele in Berlin erbaut war und aus den Mitteln der Hittorf-Stiftung für das hiesige Institut beschafft worden war. Die Konstruktion dieser Maschine ist aus Fig. 1 ohne weiteres verständlich. Ein geknicktes

Mikroskop ist in möglichst starre Verbindung mit einer abgehobelten gußeisernen Platte gebracht. Darauf befindet sich die Schraubenführung. Die Schraube bewegt einen Schlitten, auf dem ein zweiter mit zwei Schrauben festgeklemmt werden kann. Auf diesem letzten Schlitten kann die zu messende Platte durch geeignete Federn festgehalten werden. Der Kopf der Schraube trägt eine versilberte Teilung in 500 Intervalle. Da eine volle Umdrehung den Schlitten um 0,5 mm fortbewegt, entspricht einem Intervall am Kopfe 0,001 mm.



Figur 1.

Der Apparat ist verhältnismäßig einfach und billig, verglichen mit anderen Konstruktionen von Meßmaschinen und ließ daher nicht die allerhöchsten Anforderungen an die Genauigkeit stellen. Eine Probe zeigte, daß die Schraube in der Tat erhebliche fortschreitende wie periodische Fehler besaß. Es gelang jedoch, die Fehler in einem für die Praxis und im Verhältnis zu den Einstellungsfehlern hinreichenden Betrage zu eliminieren.

Vor der Benutzung wurde die Meßmaschine einer genauen Untersuchung unterzogen. Da die dabei verwendete Methode anscheinend in physikalischen Kreisen wenig benutzt worden ist, so

mag eine kurze Beschreibung folgen. Das Verfahren ist das von W. Zurhellen[16]) angegebene. Die Messung beruht darauf, daß man einen in nahezu gleiche Intervalle geteilten Hilfsmaßstab, dessen Intervalle ungefähr gleich einer ganzen Anzahl von Schraubenumdrehungen sind, mit der Schraube ausmißt. Man kombiniert dabei beide Teilungen so miteinander, daß jeder Teilstrich der Hilfsskala jedem Teilpunkte der Schraube einmal gegenübersteht. Man stellt also etwa zuerst mit dem ersten und zweiten Schraubenpunkt auf die beiden letzten Teilstriche der Skala ein. Darauf wird die Hilfsskala um ein ganzes Intervall verschoben, so daß nun je drei Teilstriche sich gegenüberstehen. Die zweite Serie von Ablesungen enthält also drei Einstellungen. In dieser Weise wird nach jeder Serie die Skala stets um ein Intervall verschoben, bis schließlich die beiden ersten Skalenstriche mit den beiden ersten Schraubenpunkten zusammengebracht werden. Die Schraube enthalte n Intervalle, also $(n+1)$ Teilpunkte. Der Hilfsmaßstab hat dementsprechend nur n Teilstriche und $(n-1)$ Intervalle. Führt man in der angegebenen Weise alle möglichen Kombinationen der Schraubenpunkte und Teilstriche aus, so ergeben sich $2(n-1)$ verschiedene Lagen der Skala und ebenso viele Serien von Einstellungen. Diese Serien zerfallen in zwei Gruppen. Die Einstellungen der ersten Gruppe beginnen alle mit dem Anfangspunkt, die der zweiten schließen sämtlich mit dem Endpunkt der Schraube. Die Gesamtzahl der Einstellungen ergibt sich als $n(n+1)-2$. Zur weiteren Erläuterung des Verfahrens diene die folgende von Zurhellen angegebene Tabelle (Tabelle 1):

Man denke sich nun eine ideale Schraube von absolut gleicher Ganghöhe und ebenso eine Skala mit streng gleichen Intervallen. Die Fehlerbestimmung hat dann das Ziel, die Abweichungen der vorhandenen Skalen von den gedachten, streng genauen festzustellen. Eine Einstellung, die man mit dem $p$ten Teilpunkt der vorhandenen Schraube macht, wird sich von der streng richtigen Einstellung mit der fingierten Schraube um einen gewissen von p abhängigen Betrag μ_p unterscheiden. μ_p bedeutet also die Korrektion, die man an der Ablesung anbringen muß, um die Einstellung mit der idealen Schraube zu erhalten. Entsprechend bedeute ν_q die Korrektion des $q$ten Skalenstriches, d. h. den Betrag, um den eine Einstellung auf diesen Strich vergrößert werden muß, damit man die Einstellung auf den entsprechenden Teilstrich der idealen Skala erhält. (p, q) bezeichne jetzt die Einstellung des $p$ten Schraubenpunktes auf den

Tabelle 1. Die Messungen.

Anfang der Serie		Schr. 0	0	0	...	0	1	2	...	n-2	n-1
Ende der Serie		Schr. 1	2	3	...	n-1	n	n	...	n	n
Skala	0					(0,0)	(1,0)	(2,0)	...	(n-2, 0)	(n-1, 0)
	1					(1,1)	(2,1)	(3,1)	...	(n-1, 1)	(n, 1)
	2					(2,2)	(3,2)	4,2	...	(n, 2)	
	:			(0, n-4)		:	:	:	: : :		
	n-3		(0, n-3)	(1, n-3)	...	(n-3, n-3)	(n-2, n-3)	(n-1, n-3)			
	n-2	(0, n-2)	(1, n-2)	(2, n-2)	...	(n-2, n-2)	(n-1, n-2)	(n, n-2)			
	n-1	(1, n-1)	(2, n-1)	(3, n-1)	...	(n-1, n-1)	(n, n-1)				

Tabelle 2. Auswertung nach A.

Skala	Schraube 1	Schraube 2	.	Schraube n-1	Summe
0	$\mu_1-\mu_n+\nu_0-\nu_{n-1}$	$\mu_2-\mu_n+\nu_0-\nu_{n-2}$	.	$\mu_{n-1}-\mu_n+\nu_0-\nu_1$	$\sum_0^n\mu-\mu_0-n\mu_n+n\nu_0-\sum_0^{n-1}\nu$
1	$\mu_1-\mu_0+\nu_1-\nu_0$	$\mu_2-\mu_n+\nu_1-\nu_{n-1}$	.	$\mu_{n-1}-\mu_n+\nu_1-\nu_2$	$\sum_0^n\mu-2\mu_0-(n-1)\mu_n+n\nu_1-\sum_0^{n-1}\nu$
2	$\mu_1-\mu_0+\nu_2-\nu_1$	$\mu_2-\mu_0+\nu_2-\nu_0$	.	$\mu_{n-1}-\mu_n+\nu_2-\nu_3$	$\sum_0^n\mu-3\mu_0-(n-2)\mu_n+n\nu_2-\sum_0^{n-1}\nu$
:	:	:	:	:	:
n-2	$\mu_1-\mu_0+\nu_{n-2}-\nu_{n-3}$	$\mu_2-\mu_0+\nu_{n-2}-\nu_{n-4}$		$\mu_{n-1}-\mu_n+\nu_{n-2}-\nu_{n-1}$	$\sum_0^n\mu-(n-1)\mu_0-2\mu_n+n\nu_{n-2}-\sum_0^{n-1}\nu$
n-1	$\mu_1-\mu_0+\nu_{n-1}-\nu_{n-2}$	$\mu_2-\mu_0+\nu_{n-1}-\nu_{n-3}$		$\mu_{n-1}-\mu_0+\nu_{n-1}-\nu_0$	$\sum_0^n\mu-n\mu_0-\mu_n+n\nu_{n-1}-\sum_0^{n-1}\nu$
Summe	$n\mu_1-\mu_n-(n-1)\mu_0$	$n\mu_2-2\mu_n-(n-2)\mu_0$	.	$n\mu_{n-1}-(n-1)\mu_n-\mu_0$	$n\sum_0^n\mu-\frac{\mu(n+1)}{2}\mu_0-\frac{n(n+1)}{2}\mu$

$q$ten Skalenstrich, wie sie mit den vorhandenen Maßstäben erhalten wurde. Da nur die letzten Stellen der erhaltenen Ablesung für die Berechnung in Betracht kommen, sollen im folgenden unter der Bezeichnung (p, q) nur die letzten Dezimalen verstanden werden. Man sieht leicht ein, daß die Dezimalen der entsprechenden Einstellung mit den fingierten Skalen gegeben sind durch den Ausdruck $(p, q) + \mu_p + \nu_q$. Wenn die Messungen innerhalb einer Serie fehlerlos wären, müßte $(p, q) + \mu_p + \nu_q = C_r$ konstant sein. Man subtrahiert nun die Dezimalen jeder beobachteten Einstellung von der Ablesung derselben Serie, die mit dem ersten, beziehungsweise letzten Schraubenpunkt gemacht worden ist. Die Differenz zweier derartiger Messungen ist $(p, q) - (p + r, q + r) = \mu_{p+r} - \mu_p + \nu_{q+r} - \nu_q$. Diese Differenzen ordnet man in eine neue Tabelle und summiert zugleich alle Horizontal- und Vertikalreihen (siehe Tabelle 2).

Den Übergang von der gegebenen Schraube zur fingierten lege man nun fest durch die Beziehung $\mu_o = \mu_n = M$, wobei man die willkürliche Größe $M = 0$ setzen kann. Die Werte der vertikalen Summen sind dann $n\ (\mu_p - M)$; die Summen der horizontalen Reihen ergeben sich als

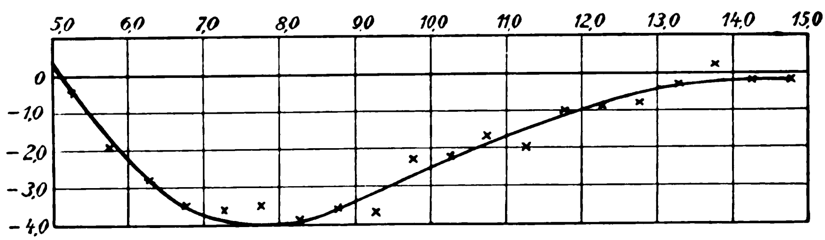
$$\sum_{p=0}^{n} (\mu_p - M) - \sum_{q=0}^{n-1} (\nu_q + n\,\nu_q) = K + n\,\nu_q\,.$$

Die Konstante K legt den Nullpunkt der Skalenfehler fest und kann daher ebenfalls gleich Null gesetzt werden. Man erhält also aus den Summen direkt die einzelnen Fehler μ_p und ν_q. Eine andere Auswertungsmethode sowie die algebraische Formulierung der Lösung findet man in der angefuhrten Originalarbeit.

Der Vorteil des Verfahrens liegt, wie sich bereits ergeben hat, darin, daß es gleichzeitig auf verhältnismäßig einfachem Wege die Fehler der Schraube und der Skala mit einer praktisch ausreichenden Genauigkeit liefert. Bei der Anwendung der Methode wurde jede Einstellung viermal ausgeführt, indem mit der Schraube je zweimal in der einen und anderen Richtung auf die Teilstriche des Maßstabes eingestellt wurde. Ein etwa vorhandener toter Gang der Schraube wurde bei sämtlichen Messungen in der bekannten Weise eliminiert.

Zunächst wurden nach dem dargestellten Verfahren die fortschreitenden Fehler der Schraube bestimmt. Da voraussichtlich die Fehler der Schraubenenden erheblich größer waren als in der Mitte, so wurde nur der mittlere Teil der Schraube bei den Messungen

benutzt. Es genügte daher auch, die Fehler des mittleren Teiles allein festzulegen. Es wurde auf der Schraube die Strecke von 4,5 cm bis 15,0 cm mit der Hilfsskala verglichen. Als solche diente der Maßstab eines Zeißschen Komparators, den der Direktor des physikalischen Institutes der Universität Bonn, Herr Geh.-Rat Kayser, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte. Es wurde das Intervall von 0 bis 10 cm dieses Maßstabes mit der Schraube ausgemessen. Dazu wurden auf der Schraube 21 Intervalle von je $^1/_2$ cm Länge und auf der Skala zwanzig Intervalle von der gleichen Länge gewählt. Die berechneten Korrektionen ordneten sich in der folgenden Kurve an (Fig. 2). Es zeigt sich, daß die fortschreitenden Fehler im Maximum $^4/_{1000}$ mm erreichen. Da aber bei den meisten



Figur 2.
Fortschreitende Schraubenfehler. Einheit 0,001 mm.

Messungen nur kürzere Strecken der Schraube benutzt wurden, verlief der in Betracht kommende Teil der Fehlerkurve nahezu geradlinig. Es kam hinzu, daß die Einstellungsfehler vielfach einen bedeutend höheren Betrag als die Fehler der Schraube erreichten; da außerdem die Messungen in der weiter unten beschriebenen Weise untereinander ausgeglichen wurden, erübrigte es sich vollkommen, die fortschreitenden Fehler für sich zu berücksichtigen.

Die Bestimmung der periodischen Fehler der Schraube wurde nach zwei Methoden ausgeführt. Zunächst wurde das Verfahren von Zurhellen benutzt; eine weitere Prüfung der Fehler wurde mit Hilfe einer 1 mm langen in Hundertstel Millimeter geteilten Skala der Firma Zeiß vorgenommen. Die Teilstriche dieses Maßstabes waren bis auf 0,001 mm genau. Beide Verfahren lieferten eine sinusartige Kurve. Es erübrigte sich jedoch diese Korrektionen an den Messungen anzubringen, da bei der Mittelbildung die Fehler herausfielen.

(Fortsetzung folgt in Heft 11.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

W. H. Idzerda. Leerboek der algemeene Fotografie. I. III. Amsterdam 1909, S. L. van Looy.

Der erste Teil (112 S. mit 50 Abb.) des modern gehaltenen Werkes bringt die Grundbegriffe der geometrischen und speziell der photographischen Optik, die Beschreibung der Hilfsmittel sowie Erörterungen über das Wesen und die erforderlichen Eigenschaften des Photogramms. Teil III (178 S. mit 292 Abb.) enthält eine eingehende Schilderung der verschiedenen Objektivtypen und der Geschichte ihrer Entwicklung. Nach dem Erscheinen der übrigen Teile werden wir ausführlich auf das Werk zurückkommen. K. Schaum.

Heinrich Keßler. Die Photographie. 4. Aufl. 157 S. mit 42 Abb. und 3 Taf. Sammlung Göschen Nr. 94. Leipzig 1911.

Die seit dem Erscheinen der dritten Auflage des bekannten Leitfadens neu geschaffenen Methoden bzw. die wesentlichen Verbesserungen älterer Verfahren (Ölfarbendruck, Askaudruck, Autochromprozeß u. a.) sind eingehend erörtert worden. Die Darstellung ist, wie auch in den früheren Ausgaben, klar und den Bedürfnissen des Praktikers entsprechend gehalten. K. Schaum.

W. Zimmermann. Die Photographie. 164 S. mit zahlreichen Abb. u. Taf. (Naturwissenschaftliche Bibliothek für Jugend und Volk, herausgeg. von K. Höller u. G. Ulmer.) Leipzig, Quelle & Meyer. O. J. M. 1,80.

Diese Einführung in die physikalischen und chemischen Grundlagen der Photographie erfreut durch große Klarheit; dabei beschränkt sich der Verf. nicht, wie es sonst in den für Anfänger bestimmten Leitfäden meist üblich ist, auf Arbeitsvorschriften, sondern er sucht auch den Mechanismus der wichtigsten photographischen Prozesse vom Standpunkt der Ionenlehre usw. aus darzulegen. K. Schaum.

E. König. Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten. 76 S. mit 2 Fig. u. 16 Taf. (Phot. Bibl. Nr. 25.) Berlin 1909, Gustav Schmidt. M. 2,25.

Wenn ein so erfahrener Praktiker, wie der Verfasser, eine Monographie über ein wichtiges photographisches Spezialfach darbietet, darf man von vornherein überzeugt sein, einen zuverlässigen Ratgeber zu finden. Dieser Erwartung entspricht die Schrift in vollem Maße; für alle Gebiete, für die das Arbeiten mit käuflichen und besonders mit selbsthergestellten sensibilisierten Platten in Frage kommt, findet der

Interessent zuverlässige Angaben. Die Diagramme über die spektrale Absorption der wichtigsten Farbstoffe, die Tabellen über die Allgemeinempfindlichkeit und über das Verhältnis Blauempfindlichkeit: Rotempfindlichkeit gangbarer ortho- bzw. panchromatischer Platten u. a. werden ganz besonders willkommen sein. K. Schaum.

P. Hanneke. Die Herstellung von Diapositiven. 2. Aufl. 128 S. mit 32 Abb. (Phot. Bibl. Nr. 20.) Berlin 1909, Gustav Schmidt.

Gegenüber der vorigen Ausgabe hat die neue Bearbeitung Ergänzungen in den Entwicklungs- und Tonungsvorschriften, in den Angaben über das Arbeiten mit Autochromplatten u. a. erfahren. Bei der großen Bedeutung der Diapositivherstellung für Unterricht, Dreifarbenphotographie usw. wird das empfehlenswerte Buch seinen Leserkreis gewiß schnell erweitern. K. Schaum.

P. Eichmann. Photographische Belichtungstabelle „Helios". 73 S. Berlin 1908. Gustav Schmidt.

Aus den mitgeteilten Tabellen sind für eine auszuführende Aufnahme die Koeffizienten der Beleuchtung, des Gegenstandes, des Objektivs und der Plattenempfindlichkeit zu entnehmen; durch eine mittels drehbarer Scheiben vorzunehmende mechanische Kombination dieser Koeffizienten wird die erforderliche Belichtungszeit gefunden.

K. Schaum.

F. Schmidt. Was die meisten Amateur- und manche Fachphotographen nicht wissen. 175 Seiten. Leipzig 1911, O. Nemnich.

Dem Titel nach könnte man vermuten, daß es sich um eine Zusammenstellung von weniger bekannten Tatsachen bzw. Kunstgriffen handelt; das Buch bietet jedoch mehr; es enthält eine große Fülle von Ratschlägen für erfolgreiches Arbeiten, die den mit den Grundlagen der Photographie Vertrauten über die zweckmäßigsten Hilfsmittel und Verfahren recht vollständig informieren. K. Schaum.

A. Mazel. Künstlerische Gebirgs-Photographie. 2. Auflage. 208 S. mit 16 Taf. Berlin 1908, Gustav Schmidt.

Neben Ratschlägen für die Ausführung der bei Gebirgs-Aufnahmen zweckmäßigsten photographischen Verfahren werden ausführliche Darlegungen über die künstlerischen Gesichtpunkte gegeben.

K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Metzger & Wittig, Leipzig.

IX. Band. Ausgegeben im Juni 1911. Heft 11.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraſse 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Referate.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 11.

Die Brauchbarkeit der Koinzidenzmethode zur Messung von Wellenlängen.

Von

Franz Papenfus.

Mit 2 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 10.)

Die Bestimmung tertiärer Normalen.

Es lag der Gedanke nahe, die beabsichtigte Prüfung der Koinzidenzmethode direkt mit Hilfe der von Fabry und Buisson bestimmten sekundären Normalen vorzunehmen. Dieser Versuch wurde anfangs auch ausgeführt; es erhoben sich jedoch verschiedene Schwierigkeiten. Zunächst besitzen die einzelnen Normalen, namentlich in verschiedenen Ordnungen, oft eine recht verschiedene Definition, so daß der Vergleich nur schwer auszuführen ist. Ferner ist in sehr linienreichen Spektralbezirken eine genaue Identifizierung nur schwer möglich. Endlich liegen die Normalen ziemlich weit auseinander, so daß einerseits die Prüfung der Interpolation nicht leicht ausführbar ist, andererseits die Linearität des Maßstabes nicht genügend gesichert erscheint. Um die Identifizierung der Linien mit Hilfe der vorhandenen Tabellen ausführen zu können und um Umrechnungen zu ersparen, wurde folgender einfacher Ausweg versucht. Ich folgte dem Vorschlage J. Hartmanns[17]) und benutzte bei den Messungen das von ihm vorgeschlagene „definitive Rowlandsche System". Bekanntlich ist dies System von Normalen so gewählt, daß die Abweichungen der Normalen von Fabry und Buisson von den Rowlandschen Normalen des Sonnenspektrums in jedem Bezirk ein Minimum sind. Infolgedessen lassen sich die zwischen den von Hartmann umgerechneten Normalen interpolierten Linien unmittelbar mit den Werten von Rowland und Kayser oder Exner und Haschek vergleichen und identifizieren. Da ferner

die Abweichungen der Rowlandschen, beziehungsweise Kayserschen Normalen von den Werten der sekundären Normalen von Fabry und Buisson periodisch sind und im allgemeinen kontinuierlich verlaufen, so lassen sich auch die Korrektionen anwenden, die Hartmann für die Normalen von Kayser berechnet hat, d. h. diese Werte lassen sich mit gewisser Annäherung auf das neue System korrigieren. Auf diesem Wege wäre eine angenäherte Kontrolle für die Richtigkeit der Interpolation von Wellenlängen ermöglicht. Es zeigte sich jedoch, daß auch dies Verfahren nicht zum Ziele führt. Die umgerechneten Wellenlängen sind nicht zuverlässig genug, um als Grundlage der Ausgleichskurven zu dienen. Sodann kommt man mit den Normalen des Kayserschen Systems an sich nicht aus. Man würde vielmehr ein Gemisch von Normalen benutzen, die teils den Rowlandschen Sonnenlinien teils den Kayserschen Eisennormalen entnommen werden müßten. Aus diesen Gründen wird das ganze Verfahren nicht nur umständlich, sondern auch unsicher wegen der Inhomogenität und Unzuverlässigkeit der dabei erhaltenen Normalen. Immerhin hat sowohl die eigene Rechnung wie auch die nach Beendigung dieser Arbeit von Kayser veröffentlichte Liste von Eisennormalen gezeigt, daß man bei der Korrektion der Rowlandschen Normalen mit der Addition eines nahezu konstanten Betrages auskommen würde, daß aber diese Größe ziemlich unregelmäßig wechselt, so daß den einzelnen Linien zugleich erhebliche individuelle Fehler anhaften.

Am einfachsten und sichersten erschien es mir daher, die zur Entscheidung der Frage notwendigen tertiären Normalen im Anschluß an die sekundären Normalen von Fabry und Buisson neu zu schaffen. Dazu ist allerdings eine Interpolation zwischen je zwei sekundären Normalen nötig. Da aber die Konstanz des Maßstabes nicht als streng richtig vorausgesetzt werden darf*) und jedenfalls eine Prüfung erfordert, so entschied ich mich für das Verfahren, zwischen zwei durch eine dritte Normale getrennten, d. h. etwa 100 A.-E. auseinander liegenden Normalen zu interpolieren. Einen Anhaltspunkt für die Größe der Abweichung von einem normalen Spektrum liefert dann der für die mittlere sekundäre Normale gefundene Wert. Verwendet man diesen Wert zur Berechnung einer Korrektionskurve, so geht allerdings der individuelle Fehler aller drei Normalen in die Korrektion ein. Dieser Übelstand ist jedoch

*) Vgl. H. Kayser u. C. Runge, Abh. d. Berl. Akad. 1888. S. 33. Note 1. Die Fehler sind von der Größenordnung 0,01 A.-E.

unvermeidlich und wird dadurch unschädlich gemacht, daß sämtliche Normalen in der angegebenen Weise zu je zweien kombiniert und schließlich die Mittelwerte berechnet werden. Der systematische Charakter der Abweichungen geht aus dem gleichbleibenden Vorzeichen hervor. Ich habe dieser Abweichung in der Weise Rechnung getragen, daß ich zum Ausgleich eine Parabel mit vertikaler Achse benutzte. Parameter und Scheitel der Kurve wurden aus den gegebenen Zahlen berechnet, und die Kurve dann gezeichnet. Zu jeder Wellenlänge wurde darauf die entsprechende Korrektion aus der Kurve entnommen.

Bei der Ausmessung der Aufnahmen wurden verschiedene Verfahren der Einstellung versucht, bis ich mich schließlich für eine Einstellung auf beide Ränder einer jeden Linie entschied. Da für die Messungen der ausgeführten Art nur scharfe und symmetrische Linien verwendbar sind, so ist der Einwand, daß unsymmetrische Verbreiterungen die Messungen fehlerhaft machen würden, hinfällig. Jede Messung wurde außerdem zweimal, mit einer Hin- und Herbewegung der Schraube ausgeführt. Außerdem wurde jede Interpolation zwischen denselben Endnormalen auf einer Platte wiederholt, so daß im ganzen bei der gleichen Interpolation auf jede Linie viermal eingestellt wurde. Darauf wurde, wie bereits erwähnt, von der mittleren Normalen aus über die ursprüngliche Endnormale hinweg zu der nächstfolgenden sekundären Normalen interpoliert usw. Auf diese Weise wurde auf einer Platte der Bereich zwischen zwei aufeinander folgenden Normalen viermal ausgemessen und berechnet, wobei jedesmal in beiden Richtungen auf jeden Rand einer Linie eingestellt wurde. Da eine Rechenmaschine nicht zur Verfügung stand, mußten die in Frage kommenden Wellenlängendifferenzen mit Hilfe von 7stelligen Logarithmen berechnet werden. Aus den sämtlichen so erhaltenen Werten wurden die Mittel gebildet und diese als tertiäre Normalen verwendet. Die roten Linien zweiter Ordnung wurden so auf drei verschiedenen Platten gemessen. Der mittlere Fehler der berechneten Mittelwerte erreicht nur in wenigen Fällen den Betrag von 0,01 A.-E. und liegt durchschnittlich bei 0,005 A.-E. Die blauen Linien dritter Ordnung wurden zunächst an zwei Platten, die nur das Spektrum dieser Ordnung enthielten, ausgemessen und berechnet. Es zeigte sich, daß hier der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes, voraussichtlich infolge der größeren linearen Dispersion und der kürzeren Expositionszeiten, durchweg geringer ist.

Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchung veröffentlichte Kayser[18]) eine Liste von tertiären Eisennormalen, die er durch Messungen an einem der Bonner Gitter an die sekundären Normalen der Solar Union angeschlossen hatte. Die Genauigkeit dieser Werte ist natürlich bedeutend größer als die der von mir berechneten Werte. Immerhin liegen die Differenzen entsprechender Wellenlängen beider Messungen meistens unterhalb 0,01 A.-E. Ich habe meine Messungen bezogen auf den Mittelwert der von Fabry und Buisson und von Eversheim[19]) bestimmten sekundären Normalen. Die Ergebnisse meiner Messungen stehen in der unten folgenden Tabelle in der ersten Spalte. Die benutzten Ausgangsnormalen weichen insofern von den „I.-A.“ (Internationale Einheiten), wie sie von der International Union for Solar Research[20]) in Pasadena angenommen sind, ab, als für diese Einheiten der Mittelwert der drei Messungen von Pfund,[21]) Eversheim, Fabry und Perot gewählt ist. Da dieser Beschluß bei Beendigung meiner Untersuchung noch nicht vorlag, stützte ich meine Messungen auf den genannten Mittelwert. Die Differenzen der so benutzten Normalen gegen die adoptierten internationalen Einheiten betragen durchweg nur wenige Einheiten der dritten Dezimale und sind aus der zweiten Spalte zu entnehmen. Bei der von mir erstrebten Genauigkeit von 0,01 A.-E. kommen diese Differenzen nicht in Frage. Ein Unterschied gegen die Normalen von Kayser liegt weiter darin, daß das von mir angewendete Ausgleichsverfahren davon absieht, an den sekundären Normalen selbst Korrektionen anzubringen. Daher stimmen die in der Tabelle angeführten Normalen durchaus mit dem Mittel der Werte von Eversheim und Fabry und Buisson überein, während die Zahlen von Kayser eine Differenz von einigen Tausendsteln gegen die Mittelwerte der drei genannten Beobachter aufweisen. Ich gebe die von mir berechneten Werte mit drei Stellen an, wobei ausdrücklich hervorgehoben sei, daß die Genauigkeit der dritten Stelle nicht angestrebt wurde. Ich gebe in der dritten Spalte die Messungen von Kayser wieder und füge in der vierten die Differenzen meiner Werte gegen die von Kayser berechneten bei. Intensitätsangaben habe ich fortgelassen, da man hierüber in den vorhandenen Atlanten und Listen genügende Angaben findet. Hinzugefügt habe ich außerdem noch die Werte von Rowland[22]) und Exner und Haschek. Für den langwelligen Teil des Spektrums habe ich neben den angeführten Werten noch die Messungen von Kochen[23]) zum Vergleich herangezogen. Die erreichte Genauigkeit beträgt hier an-

geblich 0,005 A.-E. Ein unmittelbarer Vergleich dieser Werte mit den neueren ist jedoch nicht möglich, da Kochen seine Messungen auf die älteren Normalen von Kayser[24]) bezieht. Um die Werte vergleichen zu können, müssen sie auf das neue System korrigiert werden. Dies kann jedoch nur unvollkommen geschehen; denn wie der Vergleich der neuen Normalen von Kayser mit den Rowlandschen Werten zeigt, wechselt die Differenz ziemlich unregelmäßig.

Außerdem stützen sich die Messungen von Kochen auf die Koinzidenzmethode, obwohl nach den Messungen von Kayser die Gültigkeit dieser Methode gerade für die Bonner Gitter bezweifelt werden muß. Es scheint allerdings nach Bemerkungen, die Bachem[25]) in seiner Arbeit über das Zirkonspektrum macht, als ob das Verhalten der Gitter ein anderes ist und doch eine exakte Koinzidenz der verschiedenen Ordnungen stattfindet. Jedoch ist hierüber bisher noch nichts veröffentlicht worden. Jedenfalls läßt sich behaupten, daß die umgerechneten Werte von Kochen schwerlich eine Genauigkeit von mehr als 0,02 A.-E. besitzen können. In der siebenten Spalte sind die Worte eingetragen, die ich erhalten habe, indem ich alle Zahlen von Kochen um den Betrag 0,2 A.-E. verkleinerte, was ungefähr dem Mittel der Abweichungen zwischen den Werten von Rowland und Kayser entspricht. Die Werte von Exner und Haschek sind ebenso um — 0,18 A.-E. korrigiert (siehe Tabelle 3).

Über die Genauigkeit der vorliegenden tertiären Normalen mögen einige Bemerkungen folgen. Man erkennt aus dem vorliegenden Verzeichnis jedenfalls, daß bei Abrundung auf die zweite Dezimale die Fehler meiner Messungen 0,01 A.-E. nicht übersteigen. In den Fällen, wo die Abweichungen größer werden, handelt es sich vielfach um Linien, die aus irgendwelchem Grunde bei der benutzten mittleren Dispersion schlechter meßbar waren. Sie sind bei der Prüfung der Koinzidenzmethode nicht benutzt worden.

Prüfung der Koinzidenzmethode.

Die Linien der vorstehenden Tabellen wurden zur Prüfung der Koinzidenzmethode benutzt. Die Messung geschah in der Weise, daß nach dem oben beschriebenen Verfahren die zwischen je zwei sekundären Normalen dritter Ordnung liegenden tertiären Normalen und die Linien zweiter Ordnung gemessen wurden. Aus den berechneten Werten der tertiären Normalen wurde dann die Korrek-

Tabelle 3.
Langwellige Normalen zweiter Ordnung.

Wellenlänge	I.-A.	Kayser	Differenz gegen K.	Rowland	Exner u. Haschek	Kochen
6065,493	492	489	−4	709		508
78,470		476	+6	710		498
6102,176		182	+6	392		211
03,194		192	−2	400		224
27,911		927	+16	8,124		934
36,632		628	−4	829		643
37,005		012	+7	210		021
37,700	701	703	+3	915		716
41,774		—		938		782
47,867		844	−23	8,040		854
51,634		633	−1	834		639
57,746		740	−6	945		744
65,381		387	+6	577		378
70,499		—		730		505
73,362		350	−12	553		351
80,213		230	+17	420		224
88,046		—		210		061
91,569	568	568	−1	779		579
6200,340		330	−10	527		329
13,448		438	−10	644		445
15,151		153	+2	360		154
19,296		289	−7	494		299
30,734	734	734	0	943		742
32,668		669	+1	856		691
40,659		666	+7	863		679
46,350		345	−5	535		383
52,565		567	+2	773		592
54,272		269	−3	456		297
56,381		377	−4	572		406
65,147	145	145	−2	348		178
70,242		245	+3	442		263
80,620		631	+11	833		647
90,976		—		91,184		987
97,799		804	+5	8,007		836
6301,526		528	+2	718		585
02,515		522	+7	709		577
15,310		323	+13	517		360
15,806		822	+16	6,028		848
18,029	028	031	+2	239		063
22,703		698	−5	907		734
35,343	341	339	−4	554		386
36,851		850	−1	7,048		911
44,157		164	+7	371		188
55,034		045	+11	246		093
58,678		693	+15	898		709
62,398		—		—		—
80,750		754	+4	958		785
93,613	612	612	+1	820		646
6400,027		036	+9	217		130
08,058		045	−13	233		105
11,676		673	−3	865		841
19,999		—		20,169		0,033

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Wellenlänge	I.-A.	Kayser	Differenz gegen K.	Rowland	Exner u. Haschek	Kochen
6421,358		354	−4	570		409
30,860	859	848	−12	1,066		885
62,750		734	−16	965		778
69,239		—		—		—
75,650		—		—		682
81,890		896	+6	(098)		930
94,994	993	994	0	5,213		5,070
6518,395				599		421
69,248				460		256
75,461				—		—
92,931				3,161		980
93,894				4,121		918
6607,169				—		—
09,151				360		155
22,711				—		—
41,015				—		—
63,521				701		518
71,607				—		—
78,008				235		066

Blaue Normalen dritter Ordnung.

Wellenlänge	I.-A.	Kayser	Differenz gegen K.	Rowland	Exner u. Haschek
4076,641				794	76,61
78,853				977	78,00
80,206				368	80,22
84,500				647	84,47
85,013				161	84,98
85,304				467	85,28
90,897				—	—
95,974				6,129	—
98,180				335	98,16
4100,750				901	00,72
01,242				421	—
07,491				649	07,47
09,805				953	09,79
14,463				606	14,42
18,548		553	+5	708	18,52
20,211		—		368	20,20
21,814		807	−7	963	21,79
27,637		615	−22	767	27,59
32,062		064	+2	235	32,07
32,904		—		3,062	32,88
33,768		—		—	33,85?
34,258		—		492	34,37?
34,685		684	−1	840	34,65
37,001		003	+2	156	36,98
43,420		421	+1	572	43,41
43,885		873	−12	4,038	43,87

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Wellenlänge	I.-A.	Kayser	Differenz gegen K.	Rowland	Exner u. Haschek
4149,394		—		533	49,35
52,189		—		343	—
53,917		—		4,071	53,91
54,507		506	−1	667	54,49
54,817				976	54,80
56,808		806	−2	970	56,78
70,903		906	+3	1,068	70,91
72,123		—		296	72,11
72,750		—		923	72,72
74,916		—		5,082	74,90
75,636		642	+6	806	75,61
77,619		—		—	77,58
81,758		—		919	81,76
82,372		—		548	82,37
84,895		894	−1	5,058	84,90
87,045		050	+5	204	87,04
87,800		807	+7	943	87,81
91,441		441	0	595	91,44
95,335		—		492	95,32
96,211		—		372	96,22
98,299		307	+8	494	98,29
99,098		099	+1	267	99,07
4202,036		030	−6	198	02,02
03,976		—		4,101	03,97
06,685		—		862	06,69
07,115		—		291	07,13
10,357		357	0	494	10,34
13,659		—		812	13,64
14,191		—		—	—
16,186		185	−1	351	16,15
17,551		—		720	17,52
19,366		365	−1	516	19,34
22,232		220	−12	382	22,22
24,172		—		337	24,16
25,476		—		619	25,44
27,453		440	−13	606	27,42
31,677		—		—	—
33,615		610	−5	772	33,61
35,955		—		6,112	35,93
38,825		824	−1	970	38,80
40,332		—		540	40,34
45,266		—		422	45,25
47,446		437	−9	591	47,39
50,128		129	+1	287	50,13
50,797		789	−8	945	50,81
57,091		—		—	—
60,491		484	−7	640	60,50
62,591		—		—	—
66,030		—		—	—
67,835		828	−7	985	67,82
70,906		—		—	—
71,166		163	−3	325	71,18
71,763		745	−18	934	71,77
73,869		—		4,045	73,89

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Wellenlänge	I.-A.	Kayser	Differenz gegen K.	Rowland	Exner u. Haschek
4275,132		—		—	—
78,194		—		—	78,22
81,101		—		—	—
82,407	408	404	−3	565	82,41
87,924		—		—	—
94,129		124	−5	301	94,14
99,246		243	−3	410	99,22
4304,323		—		—	—
09,379		—		541	09,36
09,795		—		—	—
11,971		—		—	—
15,089	089	089	0	262	15,11
19,255		—		—	—
22,879		—		—	—
25,771		763	−8	939	25,79
27,089		—		274	27,09
27,996		—		8,080	27,91
30,045		—		—	—
37,053		053	0	216	37,06
39,175		—		416	—
45,150		—		—	—
52,741		—		—	52,72
54,171		—		—	—
56,379		—		—	—
61,356		—		—	—
62,701		—		—	—
65,291		—		—	—
69,782		767	−15	941	69,77
73,696		—		727	—
74,278		—		—	—
75,935	934	930	−5	6,107	75,93

Tabelle 4.

Wellenlänge	Ordn. Korr.	Wellenlänge	Ordn. Korr.
6136,6	+3	6301,5	+11
37,7	−7	18,0	+7
57,7	−12	35,3	0
6213,4	+1	36,8	+11
19,2	−13	93,6	−5
30,7	+7	6411,6	+3
46,3	+4	21,3	−3
52,5	−5	30,8	−1
56,3	+15	69,2	−2
65,1	−1	6546,2	+1
		Summe	+14

Mittel +0,0007 A.-E.

tionskurve gezeichnet und alle Wellenlängen graphisch ausgeglichen. Die darauf noch vorhandenen Fehler der Normalen zweiter Ordnung mußten, soweit sie über die gesteckte Fehlergrenze hinausgingen und nicht durch den Charakter der Linie bedingt waren, als Fehler der Koinzidenzmethode angesehen werden. Es zeigte sich, daß ein großer Teil der roten Linien auf den vorhandenen Platten zur Messung ungeeignet waren, so daß zur definitiven Entscheidung schließlich nur zwanzig Linien übrig blieben. Die erhaltenen Korrektionen lagen im Durchschnitt unter der gesetzten Fehlergrenze und gingen nur in wenigen Fällen darüber hinaus. Im Mittel ergab sich als Ordnungskorrektion der Betrag 0,001 A.-E. (siehe Tabelle 4).

Wenn dies Ergebnis auch nur Zufall sein kann und einen sicheren allgemeinen Schluß nicht ziehen läßt, so geht jedenfalls daraus hervor, daß bei dem benutzten Gitter die Koinzidenzmethode innerhalb der festgesetzten Grenze streng gültig und daher zur Interpolation und Messung tertiärer Normalen brauchbar ist. Angesichts dieses Umstandes war es unwahrscheinlich, daß irgendwelche Änderungen in der Art der Aufnahme die Genauigkeit der Koinzidenzmethode beeinflussen würden. Trotzdem wurde ein Versuch in dieser Richtung unternommen. Für diese Prüfung war es vollkommen ausreichend, ein kürzeres Stück des Spektrums auszumessen. Zunächst wurde untersucht, ob der Astigmatismus die Methode fehlerhaft beeinflußt. Zu diesem Zwecke wurde nur ein mittlerer, etwa 2 mm hoher Teil des Spaltes benutzt und die übrigen Teile abgeblendet. Dadurch stieg allerdings die Expositionszeit auf den dreifachen Betrag an. Die Messungen führten im wesentlichen zu dem gleichen Ergebnis, daß eine Ordnungsverschiebung nicht vorhanden ist.

Nach der theoretischen Bemerkung von Michelson schien es denkbar, daß die Verschiebungen in gewissen Zonenfehlern des Gitters ihren Grund haben. Es blieb daher noch zu untersuchen, ob die Verschiebungen für verschiedene Teile des Gitters sich änderte, oder unabhängig von der benutzten Zone war. Mit Hilfe einer passenden Blende wurden verschiedene Zonen des Gitters abgeblendet und nur ein Stück der geteilten Fläche zur Aufnahme benutzt. Auch hier betrug die Expositionsdauer das Dreifache der normalen Zeit. Ein Einfluß dieser Änderung ließ sich mit Sicherheit nicht nachweisen, da zwar die Abweichungen etwas größer wurden, aber immer noch innerhalb der Fehlergrenzen blieben.

Schluß.

Es wäre natürlich in hohem Maße wünschenswert, dieselbe Prüfung auf eine größere Anzahl von Gittern ausdehnen zu können, da die Untersuchung eines einzigen Gitters zur allgemeinen Entscheidung der Frage nicht genügt. Nachdem nunmehr die tertiären Normalen von Kayser vorliegen, ist eine genauere Prüfung der Koinzidenzmethode ohne Schwierigkeiten durchführbar. Es dürfte sich daher empfehlen, daß alle Besitzer von Konkavgittern ihre Instrumente auf die Brauchbarkeit der Methode untersuchen. Nach dem Vorstehenden kann als festgestellt betrachtet werden, daß es jedenfalls Gitter gibt, bei welchen die Methode mit einer für alle praktischen Zwecke genügenden Genauigkeit brauchbar ist. Ob ihre Fehler die Ursache der Fehler des Rowlandschen Systems sind, muß daher als unentschieden bezeichnet werden und könnte jedenfalls nur entschieden werden durch Untersuchung der von Rowland selbst benutzten Gitter, soweit sie noch vorhanden sind. Für die relativen Wellenlängenbestimmungen wird durchweg die Koinzidenzmethode unbedenklich verwendet werden können.

Vorstehende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem langjährigen, hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Konen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die tatkräftige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit sowie für die vielseitigen Anregungen, die er mir zuteil werden ließ.

Literatur.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **I.** 716.

2) Ebenda. S. 701.

3) Ebenda. S. 716.

4) H. Kayser, New standards of wave-length. Astroph. Journ. **20.** 1904.

5) A. Perot et Ch. Fabry, Mesures de longueurs d'onde dans le spectre solaire; comparaison avec l'échelle de Rowland. Compt. rend. **133.** 153—154. 1901. — Ch. Fabry et R. Buisson, Mesure de longueurs d'onde dans le spectre du fer pour établissement d'un système de repères spectroscopiques. Soc. franç. de Phys. 1906. Nr. 248.

6) Transactions of the union for solar research. **I.** Manchester 1905.

7) R. Benoît, Ch. Fabry et A. Perot, Nouvelle détermination du mètre en longueurs d'ondes lumineuses. Compt. rend. **144.** 1082. 1907. — Trans. internat. Un. Sol. Res. **3.** 109—137. 1907.

8) A. Michelson, Détermination expérimentale de la valeur du mètre en longueurs d'onde lumineuses. Trav. et mém. du bureau international des poids et mesures. **11.** 1895.

9) J. Müller, Beobachtungen vom Gipfel des Säntis. Publ. d. Astrophys. Observ. zu Potsdam. **VIII.** 49. 1891.

10) Ch. Fabry and A. Perot, On the corrections to Rowland's wave-lengths. Astrophys. Journ. **19.** 119—120. 1904. — L. Bell, The Perot-Fabry corrections of Rowland's wave-lengths. Astrophys. Journ. **18.** 191—197. 1903.

11) L. Bell, On the discrepancy between grating and interference measurements. Astrophys. Journ. **15.** 157—171. 1902. — J. Hartmann, A revision of Rowland's system of wave-lengths. Astroph. Journ. **18.** 167—190. 1903. — J. Hartmann, Die Verbesserungen der Wellenlängennormalen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **I.** 1903 und **II.** 1904. — L. E. Jewell, The revision of Rowland's system of standard wave-lengths. Astroph. Journ. **21.** 23—24. 1905. — J. S. Ames, Redetermination of standard wave-lengths by interference methods in order to correct Rowland's standards. Washington, Carnegie Inst. Year Book **4.** 1906.

12) H. Kayser, On standards of wave-lengths. Astroph. Journ. **19.** 157 bis 161. 1904 (vgl. auch 4). — Zeitschr. f. wiss. Phot. **2.** 49—57. 1904.

13) A. Michelson, On the spectra of imperfect gratings. Astroph. Journ. **18.** 278—286. 1903.

14) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung. Z. f. wiss. Phot. **I.** 1903.

15) A. H. Pfund, Metallic arcs for spectroscopic investigations. Astroph. Journ. **27.** 296—299. 1908.

16) W. Zurhellen, Astronom. Nachrichten, 4105—4106. Juli 1906.

17) J. Hartmann, Phys. Zeitschr. **10.** 121—124. 1909.

18) H. Kayser, Standards of third order of wave-length on the international system. Astroph. Journ. **32.** 318—326. 1910.

19) P. Eversheim, Zeitschr. f. wiss. Phot. **5.** 122. 1907.

20) Secondary standards of wave-length international System in the arc spectrum of iron adopted by the Solar Union 1910. Astrophys. Journ. **32.** 316—317. 1910.

21) A. H. Pfund, A redetermination of the wave-lengths of standard iron lines. Phys. Review **25.** 140. 1907. — Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 1—16. 1909.

22) H. Rowland, Preliminary table of solar spectrum wave-lengths. Astroph. Journ. **1—5.** — F. Exner und E. Haschek, Wellenlängentabellen auf Grund der ultravioletten Bogenspektra der Elemente. Leipzig 1904.

23) Kochen, Der rote Teil des Eisenbogenspektrums. Diss. Bonn 1907.

24) H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. d. Phys. **3.** 4. Folge. 195—203. 1900.

25) A. Bachem, Das Bogenspektrum des Zirkons. Zeitschr. f. wiss. Phot. 1910. S. 316.

26) G. Eberhard, Systematic errors in the wave-lengths of the lines of Rowland's Solar spectrum. Astrophys. Journ. **27.** 141—144. 1903.

Über die ultravioletten Banden des Kohlenoxydspektrums.

Von

Peter Wolter in Cöln.

Mit 1 Figur.

Von der Kohle und ihren Verbindungen sind bis jetzt folgende zehn Spektra bekannt, von denen aber fünf bisher nur von Deslandres beobachtet worden sind:

1. Das Funkenspektrum der Kohle.

2. Das Swansche Spektrum (auch genannt: Flammenspektrum, Kohlebandenspektrum, Kohlenwasserstoffspektrum, erste Gruppe der positiven Banden Deslandres').

3. Das Kohlenoxydspektrum (nach Deslandres: zweite Gruppe der positiven Banden).

4. Das Cyanspektrum.

5. Das (C + H)-Spektrum.

Nur von Deslandres beobachtet sind folgende:

6. Die dritte positive Gruppe von Deslandres (bei geringen Drucken in CO, CO_2, Acetylen und Cyan; die Banden sind nach Violett abschattiert; gemessen von $\lambda = 3825$ bis $\lambda = 2295$).

7. Die vierte positive Gruppe (wie vorige zu erhalten, aber nach Rot abschattiert; gemessen zwischen $\lambda = 2631$ bis $\lambda = 2045$).

8. Die erste Gruppe der negativen Banden (bei sehr geringen Drucken im Kathodenlicht; die Banden sind nach Violett abschattiert; gemessen zwischen 2897—2190).

9. Bandengruppe von Deslandres und D'Azambuja (bei Atmosphärendruck durch Funken in CO und CO_2; im Stromkreis Selbstinduktion und Kapazität; die Banden sind nach Violett abschattiert; gemessen zwischen 4102—3398).

10. Eine zweite negative Gruppe von Deslandres und D'Azambuja (bei 30 cm Druck am negativen Pol; die Banden sind nach Rot abschattiert; gemessen zwischen 3853—3249).

Die vorliegende Arbeit soll sich in erster Linie mit der unter 6 genannten Gruppe befassen; jedoch soll im Anhang auch einiges über die unter 7 genannte mitgeteilt werden.

Die hier in Betracht kommende Arbeit Deslandres'[1]) stammt aus dem Jahre 1888; sie gehört unstreitig zu den hervorragendsten Arbeiten, die wir auf dem Gebiete der Spektroskopie besitzen; in experimenteller Hinsicht bringt sie für die Form und Herstellung reiner Geißlerröhren wertvolle Fingerzeige; andererseits enthält sie reiches Material zur Prüfung der wenige Jahre vorher von Deslandres aufgestellten Gesetze, auf die an anderer Stelle zurückzukommen sein wird. Bei den untersuchten Banden befindet sich auch zum ersten Male die 3. und 4. positive Gruppe, die ungefähr so beschrieben werden: „Die 3. Gruppe zeigt eine ähnliche Anordnung wie die 2. Gruppe der CO-Banden. Es ist eine erste Serie von sehr starken Banden vorhanden, über die sich eine zweite schwächere und brechbarere überlagert; noch eine dritte viel brechbarere ist vorhanden. Diese Banden erfordern zur völligen Auflösung eine sehr starke Dispersion; zwei Prismen genügen nicht. Doch kann man klar wenigstens zwei Linienserien unterscheiden.“ In einer Zeichnung ist eine solche Bandengruppe skizziert. Sie zeigt 6 Kanten. — „Die 4. Gruppe ist eines der sonderbarsten Spektren, das am ehesten mit dem Absorptionspektrum des Joddampfes verglichen werden kann. Die Banden kann man in wenigstens fünf Serien verteilen. Die Intervalle nehmen nach kurzen Wellen hin ab. Die Intensität der Banden steigt zuerst und fällt dann. Alle Banden haben dieselbe Struktur. Bei der Untersuchung mit einem Flußspatprisma zeigen sie alle zwei nahe beieinander liegende Maxima; mit zwei Prismen erhält man die Banden aufgelöst; den zwei Maxima entsprechen dann zwei Serien, deren Intervalle regelmäßig wachsen.“ Eine Zeichnung bringt eine solche Bande auf einer Skala der Schwingungszahlen. In einer Anmerkung in der ersten Arbeit ist darauf hingewiesen, daß sich bei der Prüfung der ganzen Bande auf den ersten Blick auch einige Unregelmäßigkeiten zeigten; außerdem biete die weniger brechbare Serie statt einfacher Linien doppelte.

Diese Spektra sind seitdem nicht wieder in Angriff genommen worden. J. Loos[2]) hat zwar bei seinen Aufnahmen ganz schwache Andeutungen dieser Banden erhalten; aber da er über fünf Stunden Belichtungszeit nicht hinausgehen zu dürfen glaubte, hat er sich nicht weiter um sie bemüht. In dem Atlas von Hagenbach und Konen[3]) sind einige Banden der 3. Gruppe zu sehen. In einer

kürzlich erschienenen Arbeit teilt Lyman die Fortsetzung der 4. positiven Gruppe Deslandres' mit.[4]) Die von Deslandres gemessenen Banden hat er anscheinend nicht mehr photographiert, dann aber mit einem Gitter von 6 Fuß Radius die Banden zwischen $\lambda = 2080$ und $\lambda = 1880$ aufgenommen und von da ab mit seinem Vakuum-Spektroskop bis $\lambda = 1335$. Er gibt die Köpfe von 100 neuen Banden an; dabei sind die schwachen und von den Schwänzen starker Banden verdeckten nicht mitgemessen. Von den gemessenen Köpfen sind 32 in 6 Serien angeordnet, die den von Deslandres aufgestellten 5 Serien analog sind. Die zweiten Differenzen dieser 6 Serien sind im Mittel: 15, 7, 10, 9, 19, 7 (die Schwingungszahlen sind fünfstellig angegeben). Weitere 28 Köpfe bringt er in 6 anderen Serien unter, die er zusammen als „5. Gruppe" bezeichnet.[5]) Die zweiten Differenzen sind relativ groß und betragen im Mittel: 118, 115, 124, 123, 104, 102. Die Serien sind jedoch nicht einander ähnlich. Die übrigen 40 Köpfe hat er nicht einordnen können. Obwohl man bei Benutzung von Prismen doch grade im äußersten Ultraviolett eine sehr starke Dispersion zur Verfügung hat, war im Gegensatz zu Deslandres keine seiner Banden so weit aufgelöst, daß er an eine Aufklärung ihrer Struktur hätte denken können. Diese Mitteilungen lassen schon erkennen, daß wir es hier offenbar mit sehr komplizierten Spektren zu tun haben.

Eigene Versuche.

a) Geißlerröhren mit Wechselstrombetrieb.

Zu Anfang wurde ein Geißlerrohr benutzt, dessen Kapillare 10 cm lang war und 2 mm lichte Weite besaß. Die Aluminiumelektroden wurden recht dick genommen. Der eine Stutzen des Rohres war abgeschliffen; auf dem Schliff befestigte ich mit einer dünnen Siegellackschicht eine planparallele Quarzplatte, um den ultravioletten Strahlen den Austritt zu gestatten. Zur Füllung benutzte ich zumeist Kohlensäure, zuweilen auch Kohlenoxyd, das ich aus Oxalsäure, später aus Ameisensäure herstellte. Die sich ergebenden Spektra waren die gleichen. Zur Evakuierung diente eine Töpler-Hagensche Quecksilberpumpe. Das benutzte Induktorium hatte 25 cm Schlagweite und wurde mit etwa $1^1/_4$ Amp. bei 18 Volt betrieben. Das Helligkeitsmaximum war bei 3—4 cm Druck vorhanden; das Licht zeigte dann eine helle, grünlich-weiße

Farbe und war geschichtet. Photographiert wurde zunächst an einem Gitter von 1 m Krümmungsradius, das 16000 Linien pro inch (= 2,54 cm) aufweist. Bei einstündiger Expositionszeit waren auf dem Film 6 Bandengruppen zu sehen. Die Dispersion genügte nicht einmal, um alle Kanten völlig klar erkennen zu lassen.

Die Versuche wurden dann mit anfangs gleichen Mitteln an einem Gitter von 3 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch fortgesetzt. Die kürzeste Belichtungsdauer war hier 4 Stunden, die längste 17 Stunden. Bei kurzen Belichtungszeiten zeigen einige Banden sehr deutlich 6 Kanten. Mit solch typischem Bau sind nur 5 Bandengruppen vorhanden. Das, was bei den Aufnahmen am kleinen Gitter infolge der anscheinend entsprechenden Lage als 6. Gruppe gedeutet wurde, zeigt hier nur 2—3 starke Linien. Den 5 Bandengruppen voraus, d. h. nach längeren Wellenlängen hin, gehen noch Linienansammlungen, bei denen Kanten nicht zu erkennen sind; ich halte sie für die letzten Spuren der in Geißlerröhren mit C-Inhalt so ungemein leicht auftretenden Cyanbanden 3883 und 3590. Die CO-Banden selbst sind bei diesen kurzbelichteten Aufnahmen nur sehr unvollständig. Am besten waren die Aufnahmen bei zwölfstündiger Expositionszeit; die Banden zeigten dann eine größere Ausdehnung; andererseits waren die Kanten aber nicht mehr alle mit Sicherheit herauszufinden, da auch noch andere starke Linien auftreten. Zur völligen Auflösung genügte auch die Dispersion dieses Gitters nicht, da die Linien äußerst dicht beisammen liegen. Soweit Messungen möglich waren, wurden sie gemacht; weil aber bei vielen verschwommenen Linien die Genauigkeit nur bis 0,1 Å. geht, die Abstände der Linien dagegen meist nur Hundertstel betragen, so waren die Messungen — abgesehen von denen der Kanten — für weitere Rechnungen wertlos. Eine 17stündige Aufnahme bei weiter Spaltöffnung wurde gemacht, um zu sehen, ob sich noch weiter im Ultravioletten Banden der 3. Gruppe befänden. Solche wurden nicht gefunden. Jedoch traten hier zum ersten Male, wenn auch schwach, einige Banden der 4. Deslandresschen Gruppe auf. Deren Kanten wurden gemessen; die meisten mußten zur Messung anpunktiert werden, da sie selbst unter dem Mikroskop nicht zu sehen waren. Von den Bandenlinien war nur wenig zu sehen. Bemerkt sei hier, daß im Verlaufe der Versuche das Geißlerrohr durch ein etwas größeres ersetzt wurde (Länge der Kapillare 12 cm, lichte Weite 3 mm). Da die Gasfüllung in längstens 4 Stunden bis zum Kathodenvakuum verschwunden war, so mußte

auch an dem Rohr eine Vorratskugel angebracht werden, aus der während der Aufnahme durch eine Kapillare mit Hahnverschluß neues Gas zugelassen werden konnte. Auch das Induktorium wurde durch ein größeres von 40 cm Schlagweite ersetzt. Die Intensität des Primärstromes war hier bei 36 Volt Spannung $2-2^1/_4$ Amp. Die erzielte Helligkeit war merklich größer geworden.

Da das Bonner physikalische Institut in der glücklichen Lage ist, ein noch größeres, sehr gutes Gitter von 6,6 m Krümmungsradius und 20000 Linien pro inch zu besitzen, entschloß ich mich, hier die Versuche fortzusetzen, wennschon ich auf lange Belichtungszeiten gefaßt sein mußte. Eine erste fünfzigstündige Aufnahme mit den oben angeführten Mitteln zeigte nur die Spuren von zwei Banden. Um eine größere Helligkeit zu erzielen, benutzte ich dann ein größeres Rohr, dessen Kapillare 45 cm lang war und 5 mm lichte Weite besaß; das vordere Ende war wieder durch eine Quarzplatte verschlossen, das hintere Ende bildete eine Kugel von 5 cm Durchmesser, so daß eine relativ große Gasmenge vorhanden war und mithin ein allzu häufiges, immerhin störendes Nachfüllen vermieden wurde. Den Strom lieferte eine kleine Wechselstrommaschine von 1600 Umdrehungen pro Minute. Der Hammer des Induktoriums wurde kurz geschlossen und dann in die Primärspule der Wechselstrom hineingeschickt; seine Intensität betrug 4,1 Amp. Die hierdurch erlangte Helligkeit war ausgezeichnet; man konnte bei dem Lichte beispielsweise ohne Anstrengung eine Zeitung lesen. Die Kapillare wurde allerdings sehr heiß, so daß sie sich ein wenig durchbog. Es wurde 54 Stunden exponiert; leider war auch diesmal die Mühe umsonst. Es zeigte sich, daß während der fast drei Tage, auf die sich ja mit Rücksicht auf die Instrumente und den Beobachter notwendigerweise die Zeit verteilen mußte, die Justierung des Gitters nicht gehalten hatte; die Banden waren vorhanden, aber sämtliche Linien doppelt; das Gitter hatte sich während der Aufnahme durch irgendwelche Erschütterungen verrückt. Daß die Justierung an sich nicht schlecht war, beweist der Umstand, daß die Linien des am Schlusse aufgenommenen Eisenspektrums alle noch einfach und ausreichend scharf waren.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche hätte sich ja wohl schließlich eine gute Aufnahme ergeben; aber in bezug der Justierung des Gitters wäre es nur ein Glücksspiel gewesen; außerdem war Rücksicht auf Kollegen zu nehmen, die ebenfalls das große Gitter zu benutzen wünschten.

b) Spektralrohr mit Gleichstrombetrieb.

Um doch die CO-Banden auf die Platte zu zwingen, galt es vor allem eine Lichtquelle zu haben, durch die die Expositionszeit wesentlich herabgesetzt wurde. Von Herrn Geheimrat Kayser wurde ich nun auf ein ihm schon durch private Mitteilungen bekanntes Spektralrohr hingewiesen, das für die Spektroskopie außerordentlich wichtig zu werden verspricht, nämlich auf das „Spektralrohr mit Gleichstrombetrieb" nach Konen und Jungjohann. Das Wesentliche über dieses sei hier kurz auseinandergesetzt.

A. Wehnelt hatte in seiner Arbeit: „Über den Austritt negativer Ionen aus glühenden Metallverbindungen und damit zusammenhängende Erscheinungen"[6]) gefunden, daß glühende Metalloxyde den Kathodenfall stark im Vakuum herabsetzen. Durch Versuche von Hittorf (1884) und Goldstein (1885) war früher schon bekannt, daß bei Benutzung von glühenden Kathoden (Platin oder Kohlefaden) schon bei geringen Potentialdifferenzen Ströme durch Gase bei so geringen Drucken gingen, daß bei nichtglühenden Kathoden selbst der hochgespannte Strom eines Induktoriums nicht hindurchgehen konnte. Allerdings ist dazu eine Temperatur von über 1600° nötig (J. A. Cuningham, 1902).

Wehnelt hatte dann beobachtet, daß beim Gebrauch von schlecht gereinigten Platindrähten sich schon bei einer Temperatur von 800° ein abnorm niedriger Kathodenfall ergab. Bei der Suche nach diesen Verunreinigungen wurde dann eine ganze Reihe von Metallverbindungen, besonders Oxyde, gefunden, die in dieser Beziehung wirksam sind. Als besonders geeignet erwiesen sich die Oxyde der Alkalierdmetalle (Barium, Strontium, Calcium). Sie sind hitzebeständig und haben die gewünschte Eigenschaft schon bei Temperaturen zwischen 800° und 1000° C. Die Ursache für die Herabsetzung des Kathodenfalls ist die, daß die Oxyde zahlreiche negative Ionen aussenden, deren Zahl mit steigender Temperatur stark wächst; quantitative Messungen ergaben, daß die Zahl der pro Oberflächenheit ausgesandten negativen Ionen bei den Oxyden rund tausendmal größer ist als bei reinem Platin.

Im Verlaufe der Arbeit weist Wehnelt darauf hin, daß man nunmehr in der Lage sei, „durch sehr lange Röhren bei ganz tiefen Drucken noch Ströme mit der Hochspannungsbatterie zu senden, deren Spannung bei kalter Kathode bei weitem nicht ausreicht, deren Kathodenfall zu überwinden."[7]) Dieser Anregung wurde von

verschiedenen Seiten Folge gegeben, und es wurden Röhren konstruiert, bei denen mit Oxyd überzogene Metallbleche — sogenannte Wehneltkathoden — als Elektroden verwandt wurden. Diese Röhren hatten aber für spektroskopische Zwecke verschiedene Nachteile, insbesondere den, daß zur Heizung der Kathode ein besonderer, starker Strom nötig war, der viel Wärme produzierte; infolgedessen mußte man große Röhren nehmen und Kühlung anbringen, wodurch der ganze Apparat dann unhandlich wurde. Konen und Jungjohann waren es dann, die diese Nachteile überwanden und ein Spektralrohr herstellten, das die Vorzüge der Wehneltröhren mit denen der Geißlerröhren verbindet.[8]) Sie verzichteten einfach auf den besonderen Heizstrom für die Glühkathode und benutzten den Entladungsstrom selbst zum Glühen der Kathode. Sie kamen schließlich zu folgender Anordnung: Sie benutzten ein Quarzrohr, dessen Kapillare 66 mm lang ist und 2 mm lichte Weite besitzt; die Kapillare mündet beiderseits in Kugeln von 3 cm Durchmesser; die Kugeln tragen je ein Rohr von 22 cm Länge, durch die Nickelstahlelektroden von etwa 2 mm Dicke eingeführt werden. Diese sind oben eingeschliffen und werden durch etwas Quecksilber völlig abgedichtet. An einem der beiden Schenkel befindet sich ein Rohransatz, der zur Luftpumpe führt. In die zur Kathode bestimmte Elektrode wird ein kleines Stückchen (etwa $^1/_4$ qcm) Platinblech von 0,01 mm Stärke vermittels eines Einschnittes eingesetzt.

Dieses Platinblech wird in eine konzentrierte Lösung von Barium- und Calciumnitrat getaucht und dann im Bunsenbrenner oder Gebläse geglüht, so daß sich ein dünner Oxydüberzug bildet. Das Spektralrohr wird genau wie ein Geißlerrohr evakuiert, umgespült usw. Dann wird an die Elektroden eine Spaunung von etwa 800 Volt angelegt und die Entladung dadurch eingeleitet, daß man eine geriebene Hartgummi-, Glas- oder Siegellackstange nähert. Der dadurch hervorgerufene Induktionsstoß bewirkt eine mattleuchtende Vorentladung („Glimmentladung"), der dann fast unmittelbar die Bogenentladung folgt. Hierbei wird ein Teil des Platinblechs zum Glühen erhitzt und so die Wirkung der Wehneltkathoden erzielt. Konen und Jungjohann benutzten Stromstärken bis zu 1,5 Amp.; bei Strömen von 0,7 Amp. aufwärts zeigt sich eine stärkere Verdampfung der Oxyde; infolge der hohen Temperatur wird schließlich die Kapillare bis zur Gelbglut erhitzt. Trotzdem ist eine Kühlung des Rohres nicht erforderlich.

Durch Vermittlung und nach den Angaben von Herrn Professor

Konen (Münster) wurde für das Bonner Physik. Institut ein solches Quarzrohr beschafft; auch hatte er die Güte, mich zum Gebrauch desselben anzuleiten. Es galt nun noch, im Bonner Institut eine geeignete Stromquelle für den Betrieb zu finden. Zunächst wurde eine Gleichstrommaschine ausprobiert, die einen Strom von 2000 Volt Spannung und im Maximum 0,19 Amp. gibt. Die übrige Anordnung war genau die oben beschriebene. Die Intensität wurde an einem vor die Anode geschalteten Ampèremeter fortwährend kontrolliert. Das erzeugte Licht war zwar recht hell, etwa gleich der zuletzt mit dem Geißlerrohr erzielten Helligkeit; jedoch reichte eine zweistündige Belichtung an dem großen Gitter nicht aus, um die gesuchten Banden deutlich auf die Platte zu bringen. Daß gleichwohl in der kurzen Zeit die Banden schon zu sehen waren, war immerhin schon ein Fortschritt gegenüber den früheren Versuchen. Erklären läßt sich das durch die ganz andere Art der Erregung des Lichtes. Benutzt man Wechelstrom, so ist es nur ein ganz minimaler Bruchteil der Zeit, währenddessen der Strom durchgeht; zwischen jedem Stromdurchgang liegt dann eine relativ sehr große Pause, so daß während des größten Teiles der Zeit eine Lichterregung nicht stattfindet. Anders bei Benutzung von Gleichstrom; hierbei fließt fortwährend der Strom, so daß ununterbrochen die emittierenden Atome Anregung erhalten. — Die hohe Spannung von 2000 Volt hatte aber den Nachteil, daß die Platinkathode sehr stark zerstäubte; andererseits genügte die geringe Insensität von höchstens 0,19 Amp. nicht immer, um die Kathode zum Glühen zu bringen, so daß häufig die Bogenentladung aussetzte und nur die Glimmentladung auftrat. Die Elektroden sind dann ganz von mattleuchtendem, geschichteten Licht umgeben; die Rohrschenkel, die bei der Bogenentladung so kühl bleiben, daß man sie anfassen kann, werden dann sehr heiß. Ein häufiges oder längeres Auftreten der Glimmentladung muß vermieden werden, da sonst die Gefahr vorhanden ist, daß die sich stärker ausdehnende Stahlelektrode den Quarzschliff sprengt. Es genügt, die Stromstärke nicht unter 0,2 Amp. sinken zu lassen.

Die Einleitung der Entladung bewirkte ich hier, wie auch bei den folgenden Versuchen, meist durch den Induktionsstoß eines Induktoriums, dessen sekundäre Wicklung mit der Anode des Spektralrohres und einem im Ansatzrohr eingeschmolzenen Platinstift verbunden war. Zwar setzt die Entladung auch von selbst ein oder kann durch Annähern einer geriebenen Hartgummistange usw.

bewirkt werden; aber dann muß doch ziemlich genau der günstigste Druck vorhanden sein, der nicht immer bequem zu erreichen ist, wenn man — wie ich — mit einer Handpumpe arbeitet. Benutzt man dagegen ein Induktorium, so ist man vom Druck ziemlich unabhängig. Mit dem Induktorium von 40 cm Schlagweite, das mit 18 Volt betrieben wurde, ließ sich die Entladung sogar bis zu Drucken von 15 mm unfehlbar einleiten.

Da sich, wie gesagt, die 2000-Voltmaschine als ungünstig erwies, wurde versucht, mit den im Institut vorhandenen Mitteln einen Strom von geringerer Spannung aber größerer Intensität zu finden. Diese Versuche einzeln zu beschreiben, würde zu weit führen. Es wurden verschiedene Kombinationen von folgenden Stromquellen ausprobiert: städtischer Strom (440 Volt), Maschinen von 150 und 65 Volt, Batterien von 90 und 72 Volt.[9]) Spannungen von 602 und 667 Volt genügten nicht, um eine Entladung dauernd aufrecht zu erhalten; erst 752 Volt waren hierzu imstande. Nach Vorschaltung eines Cadmiumwiderstandes (Bandwiderstand von Schniewind, Neuenrade) von 1000 Ohm ergab sich eine Stromstärke von 0,65 Amp. Das so erzeugte Licht ist unvergleichlich hell. Ich bin überzeugt, daß sich bei solcher Helligkeit mit diesen Spektralröhren an großen Gittern Spektra in kürzester Zeit werden aufnehmen lassen, die mit den bisherigen Mitteln überhaupt nicht zufriedenstellend zu erhalten waren. Um ein Beispiel anzuführen: Meyenheim[10]) hat zur Aufnahme einer Wasserdampfbande an einem Gitter von 1 m Radius 15 Stunden exponieren müssen, an dem großen Gitter von 6,6 m Radius hat er sie überhaupt nicht ausreichend erhalten; ich habe sie, wie hier vorweggenommen sei, an diesem großen Gitter in 3 Stunden sehr prächtig auf der Platte gehabt. Die Stickstoffbande 3370 war an demselben großen Gitter in 5 Minuten schon deutlich zu erkennen.

Mit dem Strom von 0,65 Amp. bei 752 Volt wurden die ersten Probeaufnahmen gemacht. Der Vollständigkeit halber sei hier anschießend schon gesagt, daß auch die gefundene Kombination von Stromquellen dadurch bald nicht mehr zu gebrauchen war, daß die vorhandenen Stromleitungen (die Batterien und Maschinen stehen an verschiedenen Stellen des Instituts) den hochgespannten Strom nicht zu tragen vermochten; es trat mehrfach Erdschluß auf. Da sich eine völlige Neuverlegung mit Rücksicht auf Zeit und Mittel von selbst verbot, so wurde versucht, von den Batterien, die übrigens auch noch anderweitig benutzt werden sollten, loszukommen. Zu dem

Zwecke wurde schließlich ein großer Elektromotor als Stromerzeuger benutzt. Der von diesem gelieferte Strom hatte jedenfalls eine Spannung von über 300 Volt (soweit ließ sich mit dem vorhandenen Voltmeter messen). Dieser Strom wurde hinter die städtische Leitung geschaltet. Bei Benutzung des Gesamtstromes leuchteten 4 Lampen von je 220 Ohm Widerstand, die mit 1 Amp. brennen, völlig hell, so daß geschlossen werden kann, daß ein Strom von mindestens 800 Volt vorhanden war. Dieser bewährte sich bei allen folgenden Versuchen vollkommen.

Doch waren immer noch nicht alle Schwierigkeiten behoben, und damit komme ich auf den meines Erachtens einzigen Mangel des Rohres selbst zu sprechen. Mag man es noch so gut gereinigt haben, so bleibt doch immer noch eine Verunreinigung darin. Das Platin birgt nämlich eine außerordentlich große Menge von Wasserstoff. Ist dann irgendwie Sauerstoff in der Röhre vorhanden — und ich brachte ja notwendigerweise mit CO_2 oder CO solchen hinein —, so bildet sich unter dem Einfluß des elektrischen Stromes Wasserdampf. Der Nachteil hiervon ist zweierlei; zunächst treten die Wasserdampfbanden selbst auf und verdecken die etwa dort liegenden anderen Linien; doch wäre das für manche Fälle belanglos. Schlimmer ist meines Erachtens der andere Umstand, daß der Wasserdampf selbst in der Hauptsache die Leitung des Stromes übernimmt und so das eigentlich zu untersuchende Gas nur wenig erregt wird, und infolgedessen das gewünschte Spektrum nur kümmerlich zu erhalten ist. Für meine Aufnahmen waren beide Umstände gleichmäßig ungünstig; die in dem zu untersuchenden Spektralbereich liegende Wasserdampfbande $\lambda = 3062$ trat außerordentlich stark auf, während die CO-Banden nicht klar hervortraten.

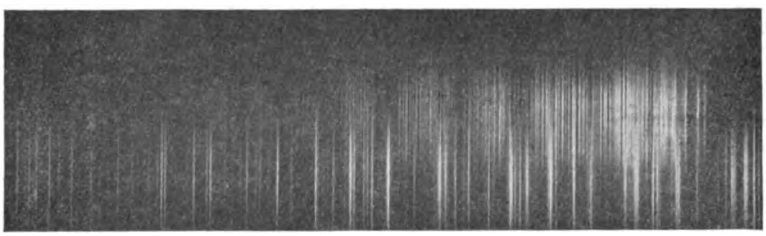
Durch Auspumpen habe ich den Wasserstoff nicht entfernen können; bis zu fünf Stunden habe ich mit der Töpler-Hagenschen Pumpe ununterbrochen gepumpt, ohne sichtlichen Erfolg; mehrfach beobachtete ich, daß plötzlich ein förmlicher Gasstrom an einer Stelle des Platins hervorbrach, wo sich wahrscheinlich die Oxydkruste gelöst hatte oder verdampft war. Möglicherweise gelingt es mit einer Gaedepumpe besser; mir stand eine solche nicht zur Verfügung. — Ich habe dann die Wasserdampfbildung zu beschleunigen gesucht durch Zufuhr von reinem Sauerstoff und dabei fortwährend evakuiert. Aber der Sauerstoff greift die glühende Platinkathode so stark an, daß sie in höchstens einer halben Stunde verschwunden ist. Schließlich blieb mir nichts anderes übrig, als

während der Aufnahme fortwährend neues Gas durchströmen zu lassen. An das Ansatzrohr an dem Kathodenschenkel des Spektralrohres wurde vermittels eines Schliffes ein Glasrohr angesetzt, und hieran durch einen Druckschlauch die Gasflasche angeschlossen. Für den Anodenschenkel wurde ein durchbohrter Elektrodenschliff hergestellt. Auf die Durchbohrung wurde von oben her ein Glasrohr luftdicht gekittet, das durch einen Druckschlauch mit einer zweistiefeligen Ölpumpe verbunden war. Die durch einen Motor betriebene Ölpumpe sog nun fortwährend das Gas durch das Spektralrohr. Die Regulierung der Gaszufuhr geschieht sehr einfach dadurch, daß man auf den Druckschlauch, der von der Gasflasche zum Spektralrohr führt, einen durch eine Schraube verstellbaren Quetschhahn setzt. Man findet den richtigen Punkt sehr schnell und braucht dann stundenlang nichts mehr zu ändern; der Mühe, eine geeignete Kapillare ausfindig zu machen, die dann bei einer etwaigen Variierung der Versuchsbedingungen doch nicht zu benutzen ist, ist man dadurch überhoben. — Diese Methode führte dann glücklich zum Ziel. Von der Wasserdampfbande 3062 blieben kaum noch Spuren übrig.

c) Vergleich der erhaltenen Aufnahmen mit den Angaben Deslandres'.

Da nach Deslandres die Banden der 3. positiven Gruppe zwischen 3825—2295 liegen sollten, photographierte ich am großen Gitter das Spektrum von etwa $\lambda = 3900$ an, und zwar in drei Teilen, die sich teilweise überdecken. Die erste Platte, die ich bei vierstündiger Expositionszeit und einem Strom von 0,65 Amp. erhielt, zeigt das Spektrum bis etwa 3030. Die von Deslandres angegebene Bande 3893 der 2. positiven Gruppe, die unter denselben Bedingungen auftreten soll wie die 3. Gruppe, ist nicht vorhanden; auch Loos erwähnt sie nicht. Man sieht dann noch die Kanten der Cy-Bande 3883, ferner eine starke Linie, die ich als $\lambda = 3560{,}145$ Å maß. Vor und hinter dieser Linie sieht man noch einige ganz schwache Linienansammlungen; jedoch sind die drei ersten von Deslandres angegebenen Banden, die bei 3825,1, 3698,7 und 3512,7 liegen müßten, nicht erkennbar. Erst bei $\lambda = 3493{,}233$ tritt die erste Bande (*A*) der 3. positiven Gruppe auf, die die typischen 6 Kanten zeigt. Die Intensität der Linien nimmt nach kurzen Wellen hin ab, wird aber dann plötzlich wieder stärker. Des-

landres nimmt hier eine neue Bande 3418 an. Da aber überhaupt keine Linien vorhanden sind, die als Serienlinien gedeutet werden können — es folgt der ersten stärkeren Linie nur eine matte verschwommene Linie und dann in relativ großen Abständen zwei starke Linien —, so möchte ich hier überhaupt keine neue Kante und Bande annehmen, sondern diesen Teil als Fortsetzung der Hauptbande 3493 betrachten. — Es sei hier darauf hingewiesen, daß es überhaupt ganz charakteristisch für diese Banden ist, daß die Intensität der Serienlinien nicht gleichmäßig abnimmt, sondern an- und absteigt, so daß die Banden ein ganz zerrissenes Aussehen erhalten (vgl. die Abb.). — Es folgt dann die zweite Bande (*B*) dieser Gruppe, deren erste Kante $\lambda = 3305{,}676$ Å ist. Hier gelten dieselben Bemerkungen wie vorhin, auch für die von Deslandres



Ultraviolette Kohlenoxydbande der 3. positiven Gruppe Deslandres', aufgenommen in der 2. Ordnung eines Gitters von 6,6 m Radius u. 20000 Linien pro inch (1. Kante $\lambda = 2977{,}370$ Å; abschattiert nach kurzen Wellen).

angegebene Bande 3241. Bis zur dritten Bande (*C*) $\lambda = 3134{,}312$ A sieht man dann die letzten Spuren der Wasserdampfbande 3062. Die Deslandressche Bande 3079 ist als solche nicht zu erkennen. Die folgende unter denselben Bedingungen (4 Stunden Expositionszeit, 0,6 Amp.) erhaltene Aufnahme zeigt sämtliche von mir beobachteten Banden der 3. Gruppe auf einer Platte vereinigt. Sie bringt neu die Banden $\lambda = 2977{,}370$ (*D*) und $\lambda = 2833{,}026$ (*E*), ferner eine Linienansammlung (*L*). Diese zeigt einige Male dasselbe Bild — zwei stärkere und eine ziemlich starke Linie —; dazwischen liegen noch verschwommene, schwächere Linien. Auf den ersten Blick möchte man sie wegen der anscheinend entsprechenden Lage für eine Bande der 3. Gruppe halten. Ob Deslandres mit seiner Bande 2665,1 diese Linienansammlung meint, kann ich nicht entscheiden; ich messe die erste stärkere Linie zu $\lambda = 2659{,}751$ A. Ich halte diese Linienansammlung nicht für eine Bande dieser Gruppe;

sie hat 1. nicht den typischen Bau und 2., wie die Messung zeigt, doch nicht die entsprechende Lage. Während die Abstände der Banden *A* bis *E* regelmäßig abnehmen, zeigt sich zwischen der ersten Kante von *E* und der ersten überhaupt sichtbaren Linie von (*L*) eine größere Entfernung als zwischen den ersten Kanten von *D* und *E* und sogar noch zwischen denen von *C* und *D*. — Zwischen *E* und (*L*) müßten nach Deslandres noch die Banden $\lambda = 2792{,}7$ und 2711,3 liegen. An der Stelle letzterer sind auf meinen Platten überhaupt keine Linien zu sehen. Daß auch die erstere nicht zu erkennen ist, ist insofern auffallend, als Deslandres ihr die größte Intensitätsnote 10 gibt, die gleiche wie den Banden *D* und *E*. Die an dieser Stelle auf der Platte vorhandenen Linien (Fortsetzung der Bande *E*) lassen gar nicht den Gedanken aufkommen, daß sie sich auf einem prismatischen Spektrum eventuell als starke Bande repräsentieren würden. — Obschon ich noch weiter nach kürzeren Wellen hin keine Bande der 3. Gruppe mehr erwartete, habe ich doch noch mit Rücksicht auf Deslandres' Angaben eine Aufnahme weiter unterhalb gemacht. Da in diesem Gebiete die ultravioletten Strahlen schon weniger wirksam sind, wurde die Expositionszeit auf 7 Stunden ausgedehnt. Die Stromintensität war wieder 0,6 Amp. Diese Platte zeigt zunächst nochmals die Bande *E* und die Linienansammlung (*L*). Von der Deslandresschen Bande 2597,1 ist nichts zu sehen. Auch die noch mitgeteilten Banden 2489,1, 2389,0 und 2295,2 sind nicht zu finden. Jedoch hat diese Platte den Vorteil, daß sie ein Stück der 4. positiven Gruppe zur Darstellung bringt. Zwar sind die Banden recht schwach, aber immerhin ist doch eine Reihe von Kanten und ein Teil der Linien zu messen.

Eine genaue Betrachtung der einzelnen Banden der 3. positiven Gruppe zeigt, daß auch die Dispersion des großen Gitters noch nicht genügte, um sie völlig aufzulösen. Daher wurden die Banden *D* und *E* und die Linienansammlung (*L*) auch noch in der zweiten Ordnung aufgenommen. Man kann zwar sagen, daß hier alle Linien völlig getrennt sind; aber sie liegen immer noch so eng zusammen, daß die Messung schwierig ist. Der Anblick der Bande zeigt, daß die Struktur an Kompliziertheit nichts zu wünschen übrig läßt.

Gesetzmäßigkeiten.

Für Bandenspektra kommen in Betracht die drei Deslandresschen Gesetze und die Formel von Thiele. Das erste Deslandressche Gesetz sagt aus: Die Schwingungszahlen der zu einer Serie

gehörenden Linien bilden eine arithmetische Reihe. Sie lassen sich ausdrücken durch die Formel: $N = \alpha + A\,m^2$; hier bedeutet α die Schwingungszahl der ersten Linie, A eine Konstante; für m sind ganze Zahlen zu setzen, die jedesmal um 1 oder 2 oder 3 wachsen. Die Rechnung zeigt, daß bei dieser arithmetischen Reihe die zweiten Differenzen konstant sind.

Das zweite Gesetz läßt sich so ausdrücken: Sind mehrere Serien vorhanden, so sind diese einander gleich und nur gegeneinander verschoben. Das dritte Gesetz befaßt sich mit den Kanten der Banden. Es lautet: Die Kanten eines Bandenspektrums lassen sich ebenfalls in arithmetische Serien auflösen. Auch diese Serien sind identisch.

Nach dem oben mitgeteilten ersten Gesetz müßten die Linien der einzelnen Serien in immer wachsenden Abständen einander folgen. Thiele nimmt eine kompliziertere Struktur an. Nach ihm sollen diese Abstände ein Maximum erreichen und dann wieder abnehmen. Hiernach hätten wir also noch als Gegenstück zu dem Anfang der Bande, der „Kante“ oder dem „Kopf“, einen Abschluß, einen „Schwanz“ zu erwarten.

Am leichtesten läßt sich bei der 3. Deslandresschen Gruppe das dritte Gesetz prüfen. Jede der fünf gefundenen Bandengruppen zeigt, wie schon erwähnt, sechs Kanten. Zwar sind diese Kanten bei den Aufnahmen am großen Gitter zum Teil schon nicht mehr als solche kenntlich; besonders die letzten Kanten treten aus dem Liniengewirre nicht mehr deutlich hervor; jedoch lassen sie sich mit Hilfe der Aufnahmen am mittleren Gitter noch herausfinden. Die Zusammenstellung der Serien ergibt sich von selbst, da augenscheinlich aus jeder Gruppe die ersten, zweiten usw. Kanten zusammengehören. Also müssen sich folgende 6 Serien ergeben:

I.

λ	1. Diff.	2. Diff.
2833,026		
	144,344	
2977,370		12,598
	156,942	
3134,312		14,422
	171,364	
3305,676		16,193
	187,557	
3493,233		

Mittelwert: 14,404

II.

λ	1. Diff.	2. Diff.
2832,168		
	144,196	
2976,364		12,629
	156,825	
3133,189		14,298
	171,123	
3304,312		16,170
	187,293	
3491,605		

Mittelwert: 14,366

III.

λ	1. Diff.	2. Diff.
2830,089		
	144,389	
2974,478		12,586
	156,975	
3131,453		14,349
	171,324	
3302,777		16,318
	187,642	
3490,419		

Mittelwert: 14,451

IV.

λ	1. Diff.	2. Diff.
2828,668		
	144,133	
2972,801		12,555
	156,688	
3129,489		14,413
	171,101	
3300,590		15,919
	187,020	
3487,610		

Mittelwert: 14,296

V.

λ	1. Diff.	2. Diff.
2827,261		
	143,730	
2970,991		12,963
	156,693	
3127,684		14,052
	170,745	
3298,429		15,604
	186,349	
3484,778		

Mittelwert: 14,206

VI.

λ	1. Diff.	2. Diff.
2824,797		
	143,660	
2968,457		12,763
	156,423	
3124,880		14,227
	170,640	
3295,520		15,743
	186,383	
3481,903		
		Mittelwert: 14,244

Aus diesen Zahlen ist zunächst ersichtlich, daß der 2. Teil des dritten Gesetzes, nämlich daß die Kantenserien identisch seien, ziemlich bestätigt ist. Die ersten Differenzen weichen nirgendwo um eine ganze Ångström-Einheit voneinander ab; da die bei den Messungen erreichte Genauigkeit 0,02 Å beträgt, so kann man allerdings nicht sagen, daß die vorhandenen Abweichungen sich innerhalb der Fehlergrenze halten. Der 1. Teil des Gesetzes ist weniger gut bestätigt: Die zweiten Differenzen sind nicht konstant. Die Abweichungen vom Mittelwert sind zwar nicht groß, aber doch weit größer als die Fehlergrenze. Auffallend ist, daß die zweiten Differenzen regelmäßig wachsen (wenn man von kurzen nach langen Wellen hingeht). Man muß schließen, daß das dritte Gesetz für die Kanten zwar eine recht gute Annäherung darstellt, jedoch versagt, wenn höhere Ansprüche an die Genauigkeit gestellt werden.

Zur Prüfung des ersten und zweiten Deslandresschen Gesetzes habe ich die Bande 2977, aufgenommen in der 2. Ordnung des großen Gitters, auf zwei Platten ganz ausgemessen. Die Mittelwerte aus den Messungen teile ich hier mit. Die erste Spalte enthält die Wellenlängen in Å, die zweite Spalte die Schwingungszahlen. Die Messungen sind ausgeführt auf Kaysers Teilmaschine nach der im Bonner Institut üblichen, schon häufig beschriebenen Methode.[11]) Die Abweichungen der Messungen an beiden Platten betragen meist nur wenige Tausendstel; selten erreichen sie zwei Hundertstel. Als Normalen wurden die von Fabry und Buisson benutzt.

λ	$N = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$	Bemerkungen	λ	N	Bemerkungen
2977,370	33586,68	1. Kante	2967,932	33693,49	
308	87,39		884	94,03	
198	88,62		848	94,44	
045	90,35		730	95,78	
76,856	92,48		658	96,60	
625	95,09		578	97,60	
364	98,04	2. Kante	363	99,95	
072	33601,33		332	33700,30	
75,771	04,73		198	01,84	
455	08,30		108	02,85	
132	11,95		029	03,74	
74,777	15,96		66,972	04,39	
478	19,34	3. Kante	773	06,65	
410	20,11		696	07,53	
320	21,12		486	09,92	
201	22,47		360	11,35	
048	24,20		245	12,66	
73,853	26,40		160	13,62	
610	29,15		086	14,46	
330	32,32		65,981	15,65	
182	33,99		834	17,35	
029	35,73		732	18,48	
72,801	38,31	4. Kante	656	19,35	
714	39,29		560	20,43	
668	39,81		489	21,24	
605	40,52		412	22,11	
439	42,40		293	23,48	
292	44,06		218	24,33	
223	44,85		090	25,78	
094	46,31		024	26,53	
71,943	48,02		64,886	28,10	
662	51,20		827	28,78	
586	52,06		516	32,32	
484	53,21		431	33,28	
365	54,57		343	34,28	
335	54,90		179	36,15	
189	56,56		073	37,36	
157	56,92		63,920	39,09	
70,991	58,80	5. Kante	824	40,19	
926	59,53		727	41,30	
754	61,48		637	42,32	
697	62,13		476	44,15	
517	64,16		343	45,67	
194	67,83		196	47,34	
69,973	70,33		009	49,47	
848	71,75		62,853	51,25	
784	72,48		723	52,73	
716	73,24		478	55,52	
588	74,70		369	56,76	
513	75,55		293	57,63	
450	76,26		197	58,72	
68,979	81,61		081	60,05	
685	84,94		61,975	61,26	
583	86,11		917	61,91	
457	87,53	6. Kante	770	63,59	
325	89,02		540	66,21	
275	89,59		439	67,36	
033	92,34		377	68,07	

λ	N	λ	N	λ	N
2961,072	33771,55	2951,024	33886,54	2937,635	34041,00
60,921	73,27	50,948	87,41	473	42,86
783	74,85	762	89,54	065	47,59
645	76,41	288	95,00	36,469	54,50
483	78,26	194	96,07	149	58,21
341	79,89	49,965	98,70	35,765	62,66
295	80,41	555	33903,41	557	65,08
242	81,02	48,963	10,22	419	66,68
178	81,75	791	12,20	362	67,35
078	82,89	250	18,42	001	71,53
59,734	86,80	47,589	26,03	34,775	74,15
415	90,46	512	26,91	623	75,92
271	92,10	357	28,70	518	77,14
058	94,53	222	30,25	310	79,55
58,881	96,55	037	32,39	189	80,96
724	98,35	46,900	33,96	33,926	84,02
571	33800,10	724	35,99	396	90,17
333	02,81	611	37,29	341	90,81
209	04,23	464	38,98	207	92,37
138	05,05	230	41,68	32,921	95,69
57,983	06,82	203	41,98	753	97,65
588	11,32	098	43,19	361	34102,21
482	12,55	45,992	44,41	31,823	08,47
279	14,86	627	48,63	662	10,34
175	16,05	571	49,27	297	14,59
56,865	19,60	413	51,10	30,758	20,86
754	20,87	260	52,86	487	24,02
564	23,04	144	54,20	050	29,11
141	27,88	44,988	55,99	29,608	34,25
55,903	30,60	908	56,91	249	38,44
678	33,18	766	58,55	28,640	45,54
527	34,90	482	61,83	213	50,52
356	36,87	394	62,84	27,870	54,52
092	39,89	099	66,24	26,891	65,94
039	40,50	43,870	68,89	584	69,52
54,686	44,54	765	70,10	329	72,50
549	46,11	642	71,52	012	76,20
458	47,15	528	72,83	25,881	77,73
160	50,56	424	74,03	747	79,39
53,973	52,71	307	75,38	381	83,58
643	56,49	210	76,50	24,858	89,69
475	58,41	42,761	81,69	356	94,19
416	59,10	548	84,15	042	99,23
292	60,51	413	85,71	23,692	34203,32
223	61,31	270	87,36	639	03,94
142	62,23	107	89,24	189	09,21
52,806	66,09	41,725	93,65	127	09,93
590	68,56	470	96,60	22,757	14,26
424	70,47	298	98,59	663	15,37
324	71,62	40,681	34005,72	442	17,95
049	74,77	39,046	24,64	21,934	23,90
51,851	77,04	38,859	26,81	816	25,28
783	77,82	783	27,69	315	31,16
540	80,61	695	28,70	20,855	36,54
390	82,33	320	33,05	465	41,12
271	83,70	209	34,34	19,992	46,66
174	84,82	075	35,89	546	51,90
100	85,67	37,911	37,79	18,719	61,60

λ	N	λ	N	λ	N
2918,354	34265,88	2909,350	34371,93	2897,972	34506,88
17,568	75,08	08,912	77,11	669	10,49
16,870	83,26	437	82,72	568	11,70
548	87,11	177	85,80	273	15,21
072	92,70	07,729	91,10	220	15,84
15,473	99,75	05,954	34412,10	96,235	27,58
193	34303,04	506	17,41	95,830	32,41
004	05,27	143	21,71	601	35,14
14,909	06,38	04,316	31,51	476	36,63
566	10,42	180	33,12	214	39,78
438	11,97	022	35,00	94,756	45,22
048	16,52	03,759	38,11	93,494	60,29
13,585	21,97	596	40,05	92,784	68,77
352	24,72	380	42,61	90,571	95,23
177	26,78	02,868	48,68	426	96,97
11,645	44,84	626	51,58	028	34601,73
238	49,64	278	55,69	89,687	05,82
138	50,83	218	56,40	85,951	50,62
10,851	54,21	01,844	60,84	84,818	64,23
559	57,66	505	64,87	435	68,83
390	59,65	481	65,15	82,853	87,85
119	62,85	2898,908	95,74	78,886	34735,65
09,718	67,58	492	34500,69	758	37,20
647	68,43				

Wie man sieht, sind auf einem Raume von noch nicht 100 Angström-Einheiten 360 Linien zusammengedrängt. Die Befürchtung, die beim Anblick der Banden auftaucht, daß die Struktur viel zu kompliziert sei, als daß sie mit Hilfe der bis jetzt gefundenen Gesetzmäßigkeiten völlig aufgeklärt werden könne, wird durch die Zahlen leider nur zu sehr bestätigt. Die größte Schwierigkeit bei der rechnerischen Zusammenstellung der Serien liegt darin, daß die zweiten Differenzen außerordentlich klein sind; sie reichen nahe an die Fehlergrenze heran. Die dadurch auftretenden Schwankungen in der Größe der zweiten Differenzen geben dann dem Zahlenbilde der Serien etwas Ungewisses und Unbefriedigendes, obwohl die Abweichungen an sich betrachtet gar nicht groß sind, z. B. fast nirgendwo die Einheit der Schwingungszahlen erreichen; Serien mit großen zweiten Differenzen würde man bei solchen Abweichungen für durchaus bestätigt halten. — Von meinen Zahlenreihen seien folgende vier angeführt, die man mit Berücksichtigung obigen Umstandes wohl als Serien gelten lassen kann. Sie gehen von der 1., 3., 4. und 5. Kante aus; von der 2. Kante aus ist eine Serie nicht zu finden; die darauffolgenden Linien lassen sich einfacher als Glieder der ersten Serie erklären. Auch von der 6. Kante an lassen sich einige Linien als zusammengehörig betrachten; jedoch läßt sich diese

Serie ungezwungen nicht weit genug verfolgen, um ihre Richtigkeit wahrscheinlich zu machen.

I. Serie (von der 1. Kante ausgehend).

N	1. Diff.	2. Diff.
1. Kante 33586,68		
	0,71	
87,39		0,52
	1,23	
88,62		0,50
	1,73	
90,35		0,40
	2,13	
92,48		0,48
	2,61	
95,09		0,34
	2,95	
2. Kante 98,04		0,34
	3,29	
33601,33		0,11
	3,40	
04,73		0,17
	3,57	
08,30		0,08
	3,65	
11,95		0,36
	4,01	
15,96		0,37
	4,38	
19,34		Mittelwert: 0,33.

In diesen Zahlenreihen (Seite 24—27) sind im ganzen etwa 120 Linien untergebracht, also nur etwa ein Drittel der überhaupt von dieser Bande gemessenen Linien. Keine der Serien ließ sich trotz vieler Bemühungen durch die ganze Bande hindurch verfolgen, die erste sogar nur bis zur dritten Kante. Unter diesen Umständen wäre es natürlich verfehlt, ein bestimmtes Urteil über die beiden ersten Deslandresschen Gesetze abgeben zu wollen. Daß sich überhaupt eine immerhin große Zahl von Linien mit Hilfe des ersten Gesetzes gruppieren läßt, spricht wohl für die Richtigkeit desselben; besonders die Anfänge der Serien machen einen überzeugenden Eindruck. Im weiteren Verlaufe der Serien kommen allerdings dann Sprünge vor, die sich im Hinblick auf die wiederholte und sorgfältige Messung nicht wohl als Beobachtungsfehler deuten lassen, und wenn dann schließlich sogar die Führung durch das Gesetz im weiteren Verlauf der Bande versagt, so wird man zu der Ansicht

II. Serie (von der 3. Kante ausgehend).

N	1. Diff.	2. Diff.	N	1. Diff.	2. Diff.
33619,34			33707,53		0,89
	0,77			8,12	
20,11		0,24	15,65		0,56
	1,01			8,68	
21,12		0,34	24,33		0,25
	1,35			8,93	
22,47		0,38	33,28		0,11
	1,73			9,04	
24,20		0,47	42,32		−0,11
	2,20			8,93	
26,40		0,55	51,25		1,08
	2,75			10,01	
29,15		0,42	61,26		0,28
	3,17			10,29	
32,32		0,24	71,55		1,05
	3,41			11,34	
35,73		0,67	82,89		0,30
	4,08			11,64	
39,81		0,17	94,53		0,65
	4,25			12,29	
44,06		−0,29	33806,82		0,49
	3,96			12,78	
48,02		1,23	19.60		0,80
	5,19			13,58	
53,21		0,40	33,18		0,39
	5,59			13,97	
58,80		−0 23	47,15		1,11
	5,36			15,08	
64,16		0,81	62,23		0,51
	6,17			15,59	
70,33		−0,24	77,82		1,59
	5,93			17,18	
76,26		−0,58	95,00		0,02
	5,35			17,20	
81,61		0,57	33912,20		0,85
	5,92			18,05	
87,53		0,58	30,25		0,31
	6,50			18,36	
94,03		−0,23	48,63		
	6,27				
33700,30		0,96			
	7,23				

Mittelwert: 0,43.

kommen, daß zur Aufklärung der Struktur von solch komplizierten Banden das erste Deslandressche Gesetz wahrscheinlich nicht genügt.

Von dem zweiten Gesetz (über die Ähnlichkeit der Serien) könnte man an Hand der drei ersten Zahlenreihen wohl sagen, daß es gut bestätigt sei. Die Mittelwerte der zweiten Differenzen (0,33, 0,43, 0,40) zeigen eine erfreuliche Übereinstimmung. Allerdings der

III. Serie (von der 4. Kante ausgehend).

N	1. Diff.	2. Diff.	*N*	1. Diff.	2. Diff.
33638,31			33732,32		−0,21
	0,98			10,00	
39,29		0,25	42,32		0,41
	1,23			10,41	
40,52		0,65	52,73		0,45
	1,88			10,86	
42,40		0,57	63,59		0,40
	2,45			11,26	
44,85		0,72	74,85		0,69
	3,17			11,95	
48,02		0,87	86,80		−0,40
	4,04			11,55	
52,06		0,82	98,35		0,42
	4,86			11,97	
56,92		0,35	33811,32		−0,25
	5,21			11,72	
62,13		0,49	23,04		0,14
	5,70			11,86	
67,83		1,17	34,90		0,39
	6,87			12,25	
74,70		0,04	47,15		−0,30
	6,91			11,95	
81,61		0,50	59,10		0,57
	7,41			12,52	
89,02		0,17	71,62		0,68
	7,58			13,20	
96,60		0,31	84,82		0,68
	7,79			13,88	
33704,39		0,48	98,70		−0,38
	8,27			13,50	
12,66		1,18	33912,20		0,33
	9,45			13,83	
22,11		0,76	26,03		
	10,21				

Mittelwert: 0,40.

Mittelwert 0,71 der IV. Serie weicht, wenn man hohe Ansprüche an die Zuverlässigkeit des Gesetzes stellt, wiederum zuviel von den anderen Werten ab, so daß auch über dieses Gesetz ein durchaus bestätigendes Urteil nicht möglich ist.

Wenn es schon schwierig ist, über die Deslandresschen Gesetze an Hand des gewonnenen Materials zu einem Urteil zu gelangen, so ist es noch schwieriger, über die Formel von Thiele eine bestimmte Aussage zu machen. Das Kriterium für die Richtigkeit dieser Formel besteht darin, daß noch eine Schlußkante, ein „Schwanz", auftreten soll. Aber selbst auf einer stark überexponierten siebzehnstündigen Aufnahme am mittleren Gitter war weder ein Schwanz zu sehen, noch überhaupt eine nennenswerte Verlängerung

IV. Serie (von der 5. Kante ausgehend).

N	1. Diff.	2. Diff.	N	1. Diff.	2. Diff.
33658,80			33728,10		1,37
	0,73			10,99	
59,53		1,22	39,09		1,17
	1,95			12,16	
61,48		0,73	51,25		0,18
	2,68			12,34	
64,16		0,99	63,59		0,48
	3,67			12,82	
67,83		0,25	76,41		1,23
	3,92			14,05	
71,75		0,59	90,46		0,54
	4,51			14,59	
76,26		0,84	33805,05		1,23
	5,35			15,82	
81,81		0,57	20,87		0,18
	5,92			16,00	
87,53		0,58	36,87		−0,16
	6,50			15,84	
94,03		1,31	52,71		0,01
	7,81			15,85	
33701,84		0,27	68,56		1,26
	8,08			17,11	
09,92		0,48	85,67		0,63
	8,56			17,74	
18,48		1,06	33903,41		
	9,62				

Mittelwert: 0,71.

der Banden gegenüber solchen mit normalen Belichtungszeiten zu bemerken. Auch zeigt sich weder beim Anblick der Banden noch bei der Rechnung, daß gegen Schluß der Banden hin wieder ein Zusammendrängen der Linien stattfindet, wie es das Vorhandensein einer Schlußkante doch erfordert. Ein Stützpunkt für die Richtigkeit der Thieleschen Formel läßt sich hier also nicht gewinnen.

Anhang.

a) Die Linienansammlung (*L*).

Bei der Besprechung der Aufnahmen wurde schon auf die Linienansammlung hingewiesen, die sich zwischen die 3. und 4. Deslandressche positive Gruppe schiebt. Daß es keine typische Bande der 3. Gruppe ist, wurde schon dargelegt. Beim Anblick dieser Bande fallen sofort einige starke Linien auf, die anscheinend regelmäßig gelagert sind; es sind jedesmal zwei und etwas weiter entfernt noch eine; nach kurzen Wellen hin nehmen ihre Abstände

voneinander ab. Es sind ihrer aber zu wenige, um sie einer Prüfung in bezug auf Gesetzmäßigkeit unterwerfen zu können. Vor, zwischen und hinter diesen starken Linien zeigen die Platten eine große Zahl von feinen Linien, anscheinend ganz regellos gelagert und vor mannigfaltigster Intensität. Nicht einmal die Dispersion des großen Gitters in der 2. Ordnung genügte, um alle Linien zu trennen. Wie es scheint, ist diese Bande, bei der nicht einmal ein deutlicher Anfang zu erkennen ist, noch komplizierter gebaut wie die Banden der 3. Deslandresschen Gruppe, bei denen doch wenigstens Kanten klar hervortreten. An die Aufklärung der Struktur war natürlich nicht zu denken.

b) Die 4. Deslandressche Gruppe.

Wie schon erwähnt, ergab eine Aufnahme am mittleren Gitter und eine am großen Gitter auch ein Stück der 4. positiven Gruppe. Obwohl eine Untersuchung dieser Gruppe ursprünglich nicht beabsichtigt war, sei dennoch das, was sich aus diesen Aufnahmen herauslesen läßt, hier mitgeteilt. Auf die Beschreibung der Banden nach Deslandres und die hierher gehörende Arbeit Lymans im ersten Abschnitt (Überblick über die bisherigen Arbeiten) sei hier nochmals hingewiesen.

Soweit die Kanten erkennbar waren, habe ich sie gemessen; viele mußten anpunktiert werden. Bis $\lambda = 2373{,}737$ konnten die Eisennormalen von Fabry und Buisson benutzt werden; weiter nach kurzen Wellen hin habe ich dann zwei scharfe Eisenlinien von den zwei letzten Fabryschen Normalen aus durch Extrapolieren zu $\lambda = 2253{,}127$ und $\lambda = 2230{,}083$ A berechnet. Die noch weiter unterhalb liegenden Kanten wurden dann von diesen aus wieder durch Extrapolation gefunden. Von den 42 Kanten, die Deslandres mitteilt, waren 13 weder auf dem Film noch auf der Platte erkennbar. Dies ist ja weiter nicht verwunderlich, da im äußersten Ultraviolett die Arbeitsmethode mit Prismen der mit Gittern überlegen ist, dort also Banden noch gut photographierbar sind, die hier wegen ihrer Lichtschwäche und der dicken Absorptionsschicht der Luft nicht mehr auftreten. Die von mir mitgeteilten Zahlen sollen also nur den Wert einer gelegentlichen Nachprüfung haben. Sie stimmen, wenn man die durch das Extrapolieren herabgeminderte Genauigkeit und die Benutzung anderer Normalen wie bei Deslandres berücksichtigt, gut überein. In einer Zeichnung ordnet Deslandres

seine Kanten in 5 Serien; in der folgenden Tabelle habe ich hiernach die zusammengehörigen Kanten mit der betreffenden Serienzahl bezeichnet.

Serie	Deslandres λ	Wolter λ	Serie	Deslandres λ	Wolter λ	Lyman λ
I	2631,5	—	II	2309,7	—	
I	2599.0	2598,3	IV	2301,7	2299,6	
I	2568,2	2567.7	III	2286,2	2286,1	
II	2556,8	—	IV	2273,5	2274,0	
I	2538,7	—	III	2261,6	2261,7	
II	2524,1	—	IV	2246,7	2247,1	
I	2510,8	2510,6	III	2237,8	2238,2	
II	2492,7	2492,9	IV	2220,7	2221,4	
I	2484,2	2485,8	III	2215,3	—	
II	2463.3	2463,2	IV	2195.9	2196,8	
I	2458,8	—	III	2194,0	—	
II	2435.0	2438,8	V	2188,1	—	
III	2425 0	—	IV	2172,3	2173,0	
II	2407.4	2407,6	V	2161,6	—	
III	2394,0	2394.3	IV	2149,9	2150,2	
II	2381,5	2381,6	V	2136,5	—	
III	2364,8	2365,4	IV	2127,8	2128,3	
II	2356,3	2356.5	V	2112,7	2113,0	
III	2337,7	2337,9	V	2089,3	2089,9	
II	2332,5	—	V	2066,8	2067,7	2068,4
III	2311,4	2311,4	V	2045,6	2046,3	2047,0

Von den Banden der 4. Gruppe hat Deslandres eine durch Zeichnung auf einer Skala der Schwingungszahlen wiedergegeben. Es ist die Bande $\lambda = 2311,468$ A ($N = 43162,55$). Durch Anwendung von zwei Prismen hat er ihre Auflösung erreicht. Er erkennt zwei Maxima, denen zwei Serien entsprechen, von denen die eine mehrfach die andere überholt. Auf meiner Platte war trotz der gewaltigen Dispersion des großen Gitters keine der Banden völlig aufgelöst; besonders an den Köpfen liegen die Linien ganz eng zusammen; das zweite Maximum ist in keiner der Banden zu erkennen. Am besten war ein Stück derselben Bande zu messen, die Deslandres gezeichnet hat. Die von mir gefundenen Werte habe ich mit den von der Skala abgelesenen Schwingungszahlen Deslandres (die Einheit und, wo nötig, die erste Dezimale sind geschätzt) verglichen. Durchweg sind meine Werte etwas größer, jedoch zeigte sich, daß vor und hinter den Stellen, wo die Serien sich überholen, meine Zahlen nur Mittelwerte sind, so daß wiederum eine vollständige Nachprüfung nicht möglich war. Nur zur Veranschaulichung setze ich ein Stück der Tabelle hierher.

Serie	Deslandres N	Wolter N
1. Kante	43260	43262,55
2. Kante	43248,5	—
II	43187,0	43188,14
I	83	84,30
II	79	80,83
I	75	75,78
II	71	73,08
I	66,5	67,23
II	64,5	64,97
I	57,5	56,66
II	55,5	
I	47,0	47,33
II	46	
I	37,5	37,73
II	37	
I	27,5	28,00
II	27,8	
I	17,2	17,88
II	17,0	
I	06,5	07,34
II	06,4	
I und II	43095,0	43095,83

Zum Schlusse sei einer prinzipiellen Ansicht Ausdruck gegeben, zu der die anscheinend ziemlich einfache Struktur der Banden der 4. Gruppe mir die Anregung gab. Soweit ich die Literatur übersehe, sind bis jetzt noch niemals die Deslandresschen Gesetze völlig ausreichend gewesen, um die Struktur von Banden aufzuklären. Bei geringer Dispersion leisten sie sehr gute Dienste, sobald aber die Messungen eine Genauigkeit bis auf Hundertstel oder gar Tausendstel A besitzen, da versagen sie. Ich meine daher, es sei nicht so sehr nötig, bei möglichst vielen Bandenspektren zu prüfen, ob die vorhandenen Gesetze hier zutreffend sind, sondern es müsse vorläufig erst nach neuen Gesetzmäßigkeiten gesucht werden, die sich der bis jetzt schon erreichten Genauigkeit der Messung möglichst eng anschließen. Dazu aber ist es nötig, daß zunächst einmal mit der größtmöglichsten Dispersion die allereinfachsten Banden der Untersuchung unterworfen werden. Für einen dahinzielenden Versuch möchte ich die Banden der 4. positiven Gruppe besonders empfehlen, da sie von vornherein einen klaren Überblick über ihre Struktur gewähren. In dem neuen Konen-Jungjohannschen

Spektralrohr ist jetzt ja auch ein Hilfsmittel an die Hand gegeben, das die Aufnahme auch von sonst lichtschwaschen Banden weit eher ermöglicht als früher. Sind erst einmal Gesetzmäßigkeiten gefunden, die wirklich hohen Ansprüchen an die Genauigkeit genügen, so wird auch schließlich die völlige Aufklärung von komplizierteren Banden, bei denen es auf die peinlichste Genauigkeit ankommt, (z. B. bei den Banden der 3. Gruppe) sicherlich gelingen. —

Die vorliegende Arbeit habe ich im physikalischen Institut der Universität in Bonn angefertigt. Mein Dank gilt in erster Linie meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimrat Kayser. Er regte mich zu dieser Arbeit an und war mir ein stets liebenswürdiger Berater. Großen Dank schuldige ich auch Herrn Professor Konen (Münster i. W.) für die Besorgung des Spektralrohres und manche wertvolle Ratschläge zur Benutzung desselben.

Anmerkungen.

1) Comptes Rendus. **106.** 842—846. 1888 u. Ann. chim. (6) **15.** 5—86. 1888.

2) J. Loos, Über Wellenlängen und Gesetzmäßigkeiten in den Hauptbanden des sogen. Kohlenoxydbandenspektrums. Dissert. Bonn. 1903.

3) Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemete. Fischer, Jena. 1905.

4) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Vol. **XLV.** 10. 315—322. 1910.

5) Diese „5. Gruppe" wäre also eventuell als 11. Kohlespektrum obiger Aufzählung der Spektra beizufügen.

6) Ann. d. Phys., 4. Folge. **14.** 426—468. 1904.

7) l. c. 458.

8) Konen und Jungjohann, Über Spektralröhren mit Gleichstrombetrieb. Verhandl. der Phys. Ges. XII. Jahrg. Nr. 3. 145. 145f. Auch: Phys. Zeitschrift, XI. Jahrg. Nr. 4. 112—117. 1910.

9) Diese Batterie wurde mir von Herrn Prof. A. Pflüger freundlichst überlassen, wofür ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

10) Meyenheim, Inaug.-Diss. Bonn 1904.

11) Vgl. H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie. **I.** 642 ff.

Referate.

Bücherbesprechungen.

Karl Stockhausen. Der eingeschlossene Lichtbogen bei Gleichstrom. 210 S mit 59 Abb. und 60 Tab. im Text sowie 4 Tafeln. Leipzig 1907, J. A. Barth. M. 6.—.

Mit der glänzenden Entwicklung der Lichterzeugung hat leider die Praxis der rationellen Untersuchung von Lichtquellen nicht Schritt gehalten. Gewiß fehlt es nicht an erfolgreichen Bemühungen zur Konstruktion ausgezeichneter photometrischer Apparate und zur Ausarbeitung einwandfreier Methoden — allein der Praktiker macht herzlich wenig Gebrauch von dem Erreichten; ja, man darf wohl ohne Übertreibung sagen, daß mit wenig physikalischen Konstanten so unvorsichtig umgegangen wird, wie mit photometrischen Daten. Oft findet man Angaben über Lichtstärken ohne den leisesten Hinweis, ob horizontale, mittlere sphärische oder dergl. Intensität gemeint ist; und Mitteilungen, ob die bei verschiedener Farbe der verglichenen Lichter naheliegenden Versuchsfehler durch ein geeignetes Verfahren ausgeschlossen wurden, sind kaum anzutreffen. Ebenso ungünstig sieht es gewöhnlich mit den Ausführungen über die thermischen, chemischen usw. Verhältnisse der betreffenden Lampe aus.

Um so erfreulicher ist das Erscheinen eines Werkes, das als ein Musterbeispiel exakter und vielseitiger Untersuchung eines Lampentyps zu bezeichnen ist. Der Verf. schildert eingehend auf Grund sorgfältiger Studien die mechanischen Vorgänge im eingeschlossenen Lichtbogen, die elektrischen Erscheinungen, die chemischen Prozesse, die sich an den Kohlen und in dem Bogen abspielen und oft zu Explosionen Veranlassung gegeben haben, die Spektroskopie und das gesamte photometrische Verhalten dieser Lampenart. Vortreffliche photographische Aufnahmen der Apparate und der Phänomene erleichtern das Verständnis; in den Diagrammen und Tabellen ist viel wichtiges Material enthalten. Es wäre sehr zu wünschen, daß auch die anderen gebräuchlichen Lichtquellen in gleich gründlicher Weise untersucht und durch derartige Musterbeispiele allmählich die photometrische Praxis zu einer Höhe gebracht würde, auf der die meisten übrigen technischen Methoden sich längst befinden.

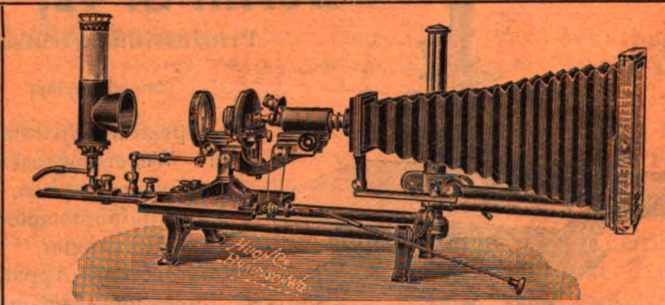
K. Schaum.

Arthur Korn. Elektrische Fernphotographie und Ähnliches. 2. Aufl. 87 S. mit 21 Fig. im Text und 1 Tafel. Leipzig 1907, S. Hirzel. M. 2.—.

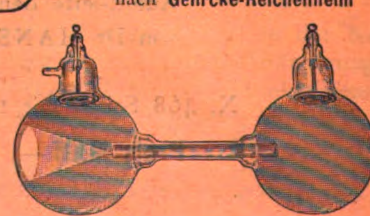
Der historische Teil der bekannten Monographie ist in der Neuausgabe erweitert worden; die inzwischen durchgeführten Veränderungen und Verbesserungen werden beschrieben, und ferner wird eine genaue Schilderung einer Station für elektrische Fernphotographie gegeben.

K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.







Metzger & Wittig, Leipzig.

IX. Band. Ausgegeben im Juli 1911. Heft 12.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit einer Tafel.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

IX. Band. 1911. Heft 12.

Über die Abschwächung mit Persulfat.

(II. Mitteilung.)

Von

E. Stenger und H. Heller.

Mit 2 Figuren.

In dieser Zeitschrift[1]) haben wir kürzlich eine Mitteilung über die Abschwächung mit Persulfat gebracht. Wir sehen uns heute veranlaßt, die an anderer Stelle[2]) gegebene Darstellung unserer Auffassung des chemischen Vorgangs der Persulfatabschwächung ausführlicher zu besprechen und durch neuere Versuche zu ergänzen, da inzwischen von Lüppo-Cramer eine andere Erklärung des Vorgangs veröffentlicht wurde.[3])

Lüppo-Cramer[4]) und Pinnow[5]) stellten fest, daß die abschwächende Wirkung des Ammoniumpersulfats durch Zusatz von Silbernitrat erhöht wird. Aufbauend auf dieser Tatsache und auf dem in unserer früheren Arbeit niedergelegten Befunde, daß von der Beschaffenheit des Wassers — im besonderen vom Chlorgehalt desselben — der Charakter des Abschwächungsprozesses mit Ammoniumpersulfat in weitgehendem Maße abhängig ist, haben wir die folgende Erklärung des Vorgangs gegeben. Die Wirkung des Ammoniumpersulfats ist nur eine geringe, so lange keine freien Silberionen in der Lösung vorhanden sind; erst wenn infolge der ersten Einwirkung des Ammoniumpersulfats auf das Silber des Negativs Silberionen in der Lösung entstanden sind, tritt eine intensive Einwirkung ein. Eine Vergrößerung der Anzahl der Silberionen (Zusatz von Silbernitrat) erhöht die Wirkung, eine Entziehung von Silberionen drückt sie herab. Eine solche Entziehung tritt beim Vorhandensein von Chlorionen in der Lösung durch Bildung von wasserunlöslichem Chlorsilber ein. Ist die Anzahl der vorhandenen Chlorionen in der Lösung hinreichend groß, um an allen

Stellen der Platte die entstehenden Silberionen sofort der Lösung zu entziehen, so bleibt die Abschwächung an allen Stellen der Platte eine ganz geringe. Ganz anders verläuft die Abschwächung, wenn nur eine geringe Anzahl von Chlorionen in der Lösung ist (wie in unseren Leitungswässern); hier genügen zwar die vorhandenen Chlorionen an den dünnen Stellen der Platte, um die entstehenden Silberionen sofort zu paralysieren; diese Stellen werden also vor einer tiefgehenden Abschwächung geschützt. An den dichten Stellen aber entstehen im ersten Moment der Einwirkung des Persulfats mehr freie Silberionen, als sofort von den vorhandenen Chlorionen aufgenommen und abgeschieden werden können; es ist ein geringer Überschuß von Silberionen vorhanden, welcher sich dadurch, daß die Reaktion jetzt sofort viel intensiver wird, sehr schnell vermehrt und die Schutzwirkung der Chlorionen nicht zur Geltung kommen läßt. An der Grenze der geschützten und nicht geschützten Stellen entsteht in der Gradationskurve der „Knick“.

Bei Abwesenheit von Chlorionen tritt eine progressive beziehungsweise proportionale[6]) Abschwächung ein; bei Anwesenheit sehr geringer Mengen von Chlorionen wird die Abschwächung persulfatartig beziehungsweise superproportional. Es wird ohne weiteres verständlich, aus welchen Gründen der hierbei auftretende Knick in Abhängigkeit vom Chlorgehalt, von der Konzentration der Persulfatlösung und von der Einwirkungsdauer seine Lage verändert; er muß nach höheren Schwärzungen zu steigen bei größerer Konzentration der Chlorionen; er muß nach den Schatten zu sinken bei größerer Intensität der ersten Einwirkung, d. h. bei größerer Konzentration der Persulfatlösung; er muß auch mit wachsender Dauer der Einwirkung sinken, weil durch die Abscheidung von Chlorsilber die Gesamtmenge der Chlorionen allmählich abnimmt.[7]) Wie die persulfatartige Abschwächung in eine progressive in Abhängigkeit von der Erhöhung der Chlormengen in der Persulfatlösung übergeht, kann aus einem früher gegebenen Beispiel[8]) entnommen werden.

Lüppo-Cramers Auffassung sei im folgenden kurz wiedergegeben. Bei Zusatz bestimmter Mengen von Chloriden oder Bromiden zu oxydierenden Lösungen — der Autor spricht in erster Linie von Chromsäurelösungen, dann von Salpetersäure und überträgt seine Beobachtungen ohne weiteres auf Persulfat — tritt eine rein oxydative, silberlösende Wirkung in den Lichtern eines Ne-

gativs eher ein als eine Überführung in Halogensilber, während in den schwächer belichteten Bildteilen umgekehrt die Halogenisierung eher eintritt als die Herauslösung des Silbers, wodurch eine vorzugsweise sich auf die Lichter erstreckende Abschwächung bewirkt wird. Lüppo-Cramer beschreibt den Abschwächungsprozeß z. B. für eine chlornatriumhaltige Salpetersäurelösung folgendermaßen: Nach wenigen Augenblicken scheidet sich über den dichtest gedeckten Sensitometerfeldern außerhalb der Gelatineschicht ein ziemlich grobkörniges Chlorsilber ab, das leicht mechanisch entfernbar ist. Im Gegensatz hierzu läßt sich das an den schwächer belichteten Bildteilen sich bildende Chlorsilber nicht mechanisch entfernen, sondern es verbleibt am Ort seiner Entstehung, also innerhalb der Gelatineschicht. Dieses Verhalten erklärt Lüppo-Cramer mit der verschiedenen Struktur beziehungsweise mit der verschieden starken Oberflächenentwicklung der Negativsubstanz. Nach seiner Auffassung ist die Kolloidstruktur um so feiner, je kürzer das Bromsilber belichtet wurde und die Negativsubstanz geht mit zunehmender Belichtung allmählich in kompaktes Silber über. Je mehr sich das Silber dem kolloiden Zustand nähert, desto leichter werde es von Lösungen, welche Halogen abgeben können, oberflächlich in Halogensilber übergeführt; in den schwächer belichteten Stellen mit ihrem feiner verteilten Silber werde also sehr rasch Halogensilber gebildet; eine Lösung des Silbers an diesen Stellen sei dann nicht mehr möglich. Das kompaktere Silber der Lichter dagegen zeige gegen die Chlorierung infolge seiner sehr viel geringeren Oberflächenentwicklung eine erheblich größere Widerstandsfähigkeit. Da also hier der Schutz durch Chlorsilberbildung wegfällt, werde in den Lichtern das Silber leichter gelöst.

Wenn auch die Tatsache, daß sich bei den schwach gedeckten Feldern das Chlorsilber innerhalb der Schicht, bei den stärker gedeckten Feldern außerhalb der Schicht bildet, mit Einschränkungen im allgemeinen richtig ist, so ist nach unserer Auffassung die Erklärung Lüppo-Cramers doch nicht stichhaltig. Nach derselben wäre entsprechend dem allmählichen Übergang des Silbers von der kompakten Form zum kolloiden Zustand auch eine allmähliche Verminderung des Abschwächungsgrades von den Lichtern zu den Schatten zu erwarten, nicht aber der charakteristische „Knick" in der Gradationskurve der abgeschwächten Platte, den wir regelmäßig gefunden haben. Weiterhin wäre nicht erklärlich das so charak-

Tabelle 1.

Abschwächung mit

Platten-Nummer	Versuchsbedingungen: Prozentgeh. der Lösg.	Lösungswasser und Zusätze	Einwirk.-Zeit in Min.	Schwärzung: 16	15	14	13
10a nicht abgeschw.	—	—	—	—	0,03	0,08	0,11
abgeschwächt	0,5	dest. Wasser	9	—	—	—	—
31a nicht abgeschw.	—	—	—	—	0,05	0,05	0,10
abgeschwächt	2,0	dest. Wasser + 0,015 % Chlornatrium	2,5	—	0,05	0,12	0,16
fixiert	—	—	—	—	0,04	0,05	0,08
31b nicht abgeschw.	—	—	—	0,04	0,06	0,09	0,12
abgeschwächt	2,0	dest. Wasser + 0,1 % Chlornatrium	5	0,05	0,07	0,10	0,12
fixiert	—	—	—	—	—	0,02	0,04

Tabelle 2.

Platten-Nummer		Versuchsbedingungen: Prozentgeh. der Lösg.	Lösungswasser	Einwirk.-Zeit in Min.	Schwärzung: 20	18	17
20—22	nicht abgeschwächt	—	—	—	0,02	0,04	—
20	abgeschwächt in unbewegter ausnivellierter Schale	2	Chlorhaltiges Charlottenburger Leitungswasser	3	0,02	0,04	0,06
21		2		5	0,02	0,04	0,06
22		2		10	0,00	—	0,00

teristische Wandern dieses Knicks von geringeren zu größeren Schwärzungen mit ganz minimalen Erhöhungen des Chlorzusatzes. Schon bei einem Chlorgehalt von nur 0,03 Prozent werden die Schwärzungen bis hinauf zu 3,0 vor der Einwirkung des Persulfats geschützt, also Schwärzungen, die wohl auch nach der Auffassung Lüppo-Cramers vorzugsweise kompaktes Silber enthalten.

Wir können uns der Erklärung Lüppo-Cramers auch deshalb nicht anschließen, weil durch die nachträgliche Behandlung mit Fixiersalz die Gradationskurve der abgeschwächten Platte in ihrem Charakter unverändert bleibt, während in den nach Lüppo-

Tabelle 1.

Ammoniumpersulfat.

der Sensitometerfelder vor und nach der Abschwächung															Schleier
12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	a	b	c	
0,17	0,22	0,32	0,43	0,55	0,73	0,91	1,05	1,26	1,41	1,62	1,87	2,12	2,30	2,50	0,46
0,03	0,05	0,08	0,09	0,13	0,16	0,20	0,23	0,27	0,31	0,34	0,36	0,39	0,42	0,45	0,26
0,17	0,22	0,32	0,40	0,54	0,67	0,85	1,04	1,22	1,40	1,60	1,78	1,97	2,12	2,30	0,45
0,22	0,30	0,41	0,52	0,63	0,56	0,53	0,53	0,54	0,57	0,60	0,61	0,61	0,61	0,61	0,36
0,11	0,16	0,24	0,35	0,45	0,32	0,32	0,34	0,36	0,40	0,41	0,44	0,44	0,44	0,44	0,28
0,17	0,24	0,32	0,43	0,58	0,74	0,91	1,11	1,27	1,45	1,61	1,79	1,96	2,17	2,34	0,36
0,18	0,26	0,34	0,44	0,59	0,77	0,96	1,13	1,30	1,47	1,65	1,81	1,98	2,15	2,32	0,34
0,06	0,13	0,19	0,24	0,35	0,45	0,57	0,72	0,82	0,92	1,02	1,15	1,25	1,40	1,56	0,27

Tabelle 2.

der Sensitometerfelder vor und nach der Abschwächung															Schleier
16	15	14	13	12	11	10	8	6	4	2	1	a	b	c	
0,10	—	0,20	—	0,39	—	0,71	1,07	1,46	1,85	2,26	—	2,63	3,06	3,17	0,35
0,07	0,12	0,18	0,18	0,22	—	0,38	0,63	0,87	1,27	1,61	—	2,18	—	2,51	0,35
0,05	0,02	0,02	0,02	0,05	—	0,10	0,27	0,50	0,85	1,23	—	1,67	—	1,99	0,30
0,00	—	—	—	0,00	0,03	0,08	0,20	0,42	0,66	0,82	1,35	1,54	—	1,97	0,24

Cramers Ansicht analogen Fällen, welche später besprochen werden, sich die dichteren Felder nur wenig verändern, während das in den dünnen Feldern vorhandene weiße Chlorsilber sich weglöst, und dadurch die Gradation im Fixierbad „im Sinne einer gleichmäßigeren Abschwächung über das ganze Bild verändert wird" und naturgemäß verändert werden muß. In unserer ausführlichen Arbeit über die Persulfatabschwächung geben wir die Messungen einiger abgeschwächten Platten vor und nach der Behandlung im Fixierbad; dieselben zeigen keine Veränderung der Gradation.[9]) Allerdings waren diese Platten vor der ersten Messung nach dem Abschwächen bereits ganz kurz mit der unterbrechenden Natrium-

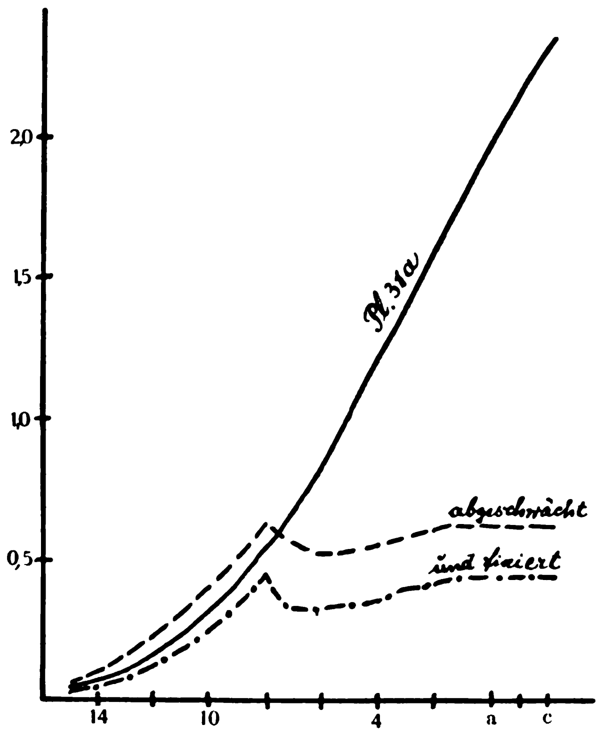
sulfitlösung behandelt worden, welche Chlorsilber, wenn auch bedeutend langsamer als Natriumthiosulfat, löst. Um diesem Einwand zu begegnen, wurden zwei Platten mit Persulfat abgeschwächt ohne Anwendung des Unterbrechungsbades, und diese dann vor und nach der Fixierbadbehandlung gemessen. (Tabelle 1, Platte 31a und 31b.) Eine Gradationsänderung der abgeschwächten Platte ist auch hier durch das nachträgliche Fixieren nicht eingetreten. Abgesehen davon, daß die Gesamtwirkung durch den Wegfall des Unterbrechungsbades eine bedeutend größere ist, sehen wir bei der Platte 31a, daß eine geringe Verstärkung der Felder unterhalb des Knicks eingetreten ist. Dies ist dieselbe Erscheinung, welche wir auch öfters bei der Abschwächung mit Persulfat in jodsalzhaltigen Lösungen beobachtet haben.[10]) Es ist also innerhalb dieser Felder das gesamte gebildete Chlorsilber in der Schicht geblieben und hat sich an das nicht gelöste Silber angelagert; das ist aber durchaus keine Bestätigung der Auffassung Lüppo-Cramers, sondern ergibt sich ganz von selbst aus unserer Erklärung des Vorgangs. Unterhalb des Knicks sind die Chlorionen im Überschuß gegenüber den sich bildenden Silberionen, während oberhalb des Knicks die Silberionen überwiegen. Unterhalb des Knicks finden die Silberionen in statu nascendi Chlorionen vor und bleiben mit diesen als Chlorsilber in der Schicht, während oberhalb des Knicks sich Chlorsilber der Hauptmenge nach erst außerhalb der Gelatineschicht beim Transport der Silberionen bilden kann.

Betrachtet man die Messungswerte der nach dem Abschwächen fixierten Platten vor und nach dem Fixieren, so sieht man, daß die aus den einzelnen Feldern durch das Fixieren herausgelösten Chlorsilbermengen stets bis zum „Knick“ steigen, von da ab aber in den dichteren Feldern annähernd konstant bleiben. Auch diese Tatsache stimmt mit unserer Erklärung überein. Bei den Platten 31 (unserer früheren Arbeit[11]) und 31b (Tabelle 1), bei welchen sich die Schutzwirkung über die ganze Skala erstreckt, steigen dementsprechend die aus den einzelnen Feldern herausgelösten Chlorsilbermengen auch bis zu den größten Schwärzungen konstant an.

In Figur 1 geben wir entsprechend den Werten der Tabelle 1 Platte 31a ein Bild der Persulfatabschwächung in schwach chlorhaltiger Lösung vor und nach dem Behandeln der Platte im Fixierbad. Die Figur lehrt, daß eine wesentliche Gradationsänderung nicht eingetreten ist. Das hat seinen Grund darin, daß die Chlor-

silbermengen, welche sich unterhalb des Knicks anlagern und durch das Fixierbad entfernt werden, nur gering sind, weil ja eben unterhalb des Knicks sich keine freien Silberionen bilden konnten, und deshalb nur eine sehr geringe Persulfatwirkung stattgefunden hat.

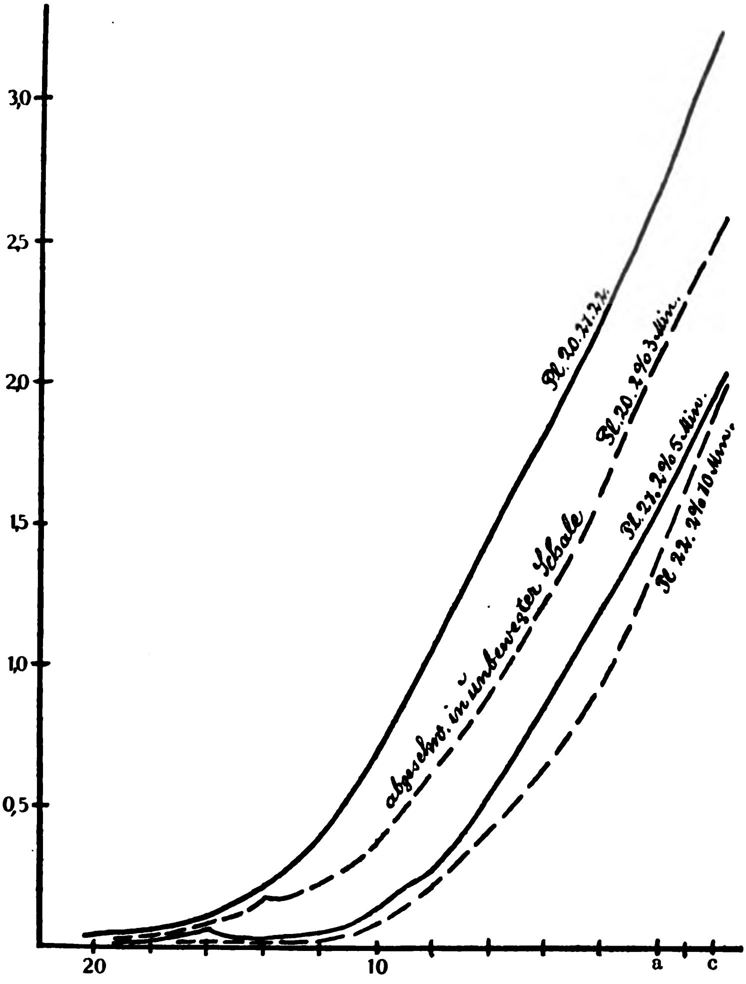
Besonders beweiskräftig für die von uns vertretene Auffassung der Persulfatabschwächung ist ein Versuch, den wir schon an an-



Figur 1.

derer Stelle[12]) beschrieben haben. An drei in ihren Schwärzungswerten gleichen Grundplatten (Tabelle 2, Platten 20—22) wurde die Einwirkung einer mit chlorhaltigem Wasser hergestellten Persulfatlösung in einer gut ausnivellierten, nicht bewegten Schale untersucht, und zwar innerhalb 3, 5 und 10 Minuten. Figur 2 gibt die graphische Darstellung der Versuchsergebnisse. Wir sehen, daß der Knick, der nach 3 und 5 Minuten, wenn auch

auf kleinere Schwärzungen herabgedrückt, noch vorhanden ist, nach einer Abschwächung von 10 Minuten ganz verschwunden ist, und daß auch die Felder geringster Deckung sehr stark angegriffen sind.



Figur 2.

Nach unserer Auffassung ist das Sinken des Knicks und das allmähliche Verschwinden desselben sehr einfach dadurch zu erklären, daß die durch Chlorsilberbildung entfernten Chlorionen durch die Fernhaltung jeder von außen kommenden Bewegung der Flüssig-

keit nicht hinreichend durch neue aus der Lösung ersetzt werden, und daher auch über den Schattenpartien sehr bald erschöpft sind, also eine „persulfatartige" Abschwächung nicht mehr verursachen können. Mit Lüppo-Cramers Auffassung einer das Silber wenig belichteter Plattenteile schützenden Chlorsilberbildung läßt sich das allmähliche Sinken und Verschwinden des Knicks nicht in Einklang bringen.

Lüppo-Cramer stellt durch seine Erklärung der Persulfatabschwächung in chlorhaltigen Lösungen eine Analogie her mit Beobachtungen, die er früher über die Einwirkung von Chromsäurelösungen,[13]) Salpetersäure[3]) und einigen anderen Oxydationsmitteln, wie z. B. von Chinon[14]) bei Anwesenheit von Halogenen gemacht hat. Er fand, daß alle diese Lösungen eine stark „persulfatartige" Wirkung ausüben, indem sie die Lichter herauslösen und die Schatten ungeschwächt lassen, und daß bei darauffolgender Behandlung im Fixierbad eine Gradationsänderung eintrat, dadurch, daß dann auch die Schatten herausgelöst wurden. Die Übertragung der Resultate, welche Lüppo-Cramer in Chromsäure- und Salpetersäurelösungen erhalten hat, auf den Persulfatabschwächer, verbietet sich schon deshalb, weil die in Betracht kommenden Halogenmengen, welche wir als maßgebend für den Charakter des Persulfatabschwächers gefunden haben, von ganz anderer Größenordnung sind. Bei Chromsäure und Salpetersäure konnten wir unter den von Lüppo-Cramer angegebenen Bedingungen seinen Befund nicht bestätigen. Während eine Chromsäuremischung (100 ccm einer 2 prozentigen Kaliumbichromatlösung mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure) auf unsere Scheinerskala sehr schnell zerstörend einwirkt, verläuft der Prozeß bei Zugabe von 3 ccm konzentrierter Salzsäure oder 1 g Bromkalium in der Weise, daß sich alle Felder gleichmäßig mit einer Schicht von Chlorsilber beziehungsweise Bromsilber langsam überziehen, ohne daß ein Herauslösen der Lichter zu bemerken ist. Im Fixierbad bleibt dann, je nach der Dauer der Einwirkung der Chromsäurelösung, von den dichtesten Feldern mehr oder weniger Silber zurück, während die dünnen ganz gelöst werden. Genau so ist das Verhalten der in Chromalaunlösung gehärteten Platten in der von Lüppo-Cramer angegebenen chlorsalzhaltigen Salpetersäure (30 ccm Wasser, 30 ccm Salpetersäure [1,4], 2 ccm Chlornatriumlösung, 10 prozentig). Niemals wurde ein „persulfatartiges" Herauslösen der Lichter beobachtet. Mit dem gleichen Resultat wurden

diese Versuche auch mit Platten wiederholt, welche unter einer Chapman-Jones-Skala so belichtet waren, daß die höchstbelichteten Felder schon das graue Silber zeigten. Es ergab sich auch kein Unterschied in Abhängigkeit davon, ob die Platten in Rodinal oder Metol-Soda nach Lüppo-Cramers Vorschrift entwickelt waren.

Auch bei dem Chinon[16]) stimmte unser experimenteller Befund mit Lüppo-Cramers Angabe nicht überein, solange der Schwefelsäurezusatz sich in den von Lumière und Seyewetz als praktisch empfehlenswert angegebenen Grenzen hielt (Chinon 0,5 g, Wasser 100 ccm, Schwefelsäure 2 cm). Zur Prüfung des Einflusses von Halogenen wurden dieser Abschwächerlösung auf 100 ccm 2 ccm einer 1 prozentigen Chlornatriumlösung zugesetzt entsprechend den Chlormengen, welche dem Persulfatabschwächer einen persulfatartigen Charakter verleihen. Bei diesen Mengenverhältnissen verlief der Abschwächungsprozeß ganz ähnlich, wie er oben für Chrom- und Salpetersäure in halogenhaltiger Lösung beschrieben wurde. Erst wenn in chlorhaltigen Chinonlösungen der Schwefelsäuregehalt erheblich über das praktisch empfehlenswerte Maß (statt 2 ccm Schwefelsäure z. B. 10 ccm) gesteigert und dadurch die Abschwächung bedeutend rapider wird, tritt eine Wirkung ein, welche den Beobachtungen Lüppo-Cramers bei Chromsäure- und Salpetersäurelösungen ähnlich ist. Sofort nach dem Einbringen der Platte bildet sich über den dichtesten Feldern außerhalb der Schicht Chlorsilber, welches sich als Trübung in der Lösung verbreitet, während sich auf den dünneren Feldern wie gewöhnlich ein Chlorsilberbeschlag bildet. Diese Erscheinung erklärt sich ungezwungen durch die bedeutend gesteigerte Intensität der Abschwächung in der sehr stark sauren Lösung; es entwickeln sich so viele Silberionen in den dichtesten Feldern, daß dieselben nicht mehr eine genügende Anzahl von Chlorionen vorfinden, um als Chlorsilber in der Schicht zurückgehalten zu werden, und daher in der Hauptmenge erst außerhalb der Schicht als Chlorsilber ausgeschieden werden. Die Analogie dieses Falles mit der Persulfatabschwächung in chlorhaltiger Lösung ist nur eine unvollkommene und erstreckt sich nicht auf das Wesentliche dieses Abschwächungsprozesses. Bei der stark sauren Chinonlösung steigert sich die Intensität der Silberionenbildung von den dünnen zu den dichten Feldern mit der vorhandenen Silbermenge; bei chlorhaltigen Persulfatlösungen wird eine kräftige Abschwächung überhaupt erst

durch die Bildung freier Silberionen bewirkt und mit dem Wachsen der Anzahl dieser Ionen immer weiter gesteigert. Es besteht zwar in beiden Fällen auf der Skala eine Grenze, unterhalb welcher sich Chlorsilber nur in der Schicht, oberhalb welcher es sich der Hauptmenge nach erst außerhalb der Schicht bildet; während aber bei der Chinonlösung die unteren Felder ganz oder zum größten Teil in Chlorsilber verwandelt sind, hat sich beim Persulfat nur eine sehr geringe Menge Chlorsilber in der Schicht gebildet. Dieser Unterschied tritt beim Fixieren deutlich zutage; während bei der Chinonabschwächung durch völliges Herauslösen der in Chlorsilber verwandelten Negativsubstanz der schwach gedeckten Felder eine völlige Änderung der Gradation eintritt, bleibt sie bei der Persulfatabschwächung fast unverändert.

Das verschiedenartige Verhalten der chlorhaltigen Chinonlösungen je nach dem Gehalt an Schwefelsäure zeigt, daß nicht der mehr oder weniger kolloide Zustand der Negativsubstanz dafür maßgebend ist, ob das Chlorsilber in der Schicht verbleibt oder sich erst außerhalb der Schicht bildet, sondern daß die Rapidität des Abschwächungsprozesses ausschlaggebend ist. Daß wir bei Chrom- und Salpetersäure Lüppo-Cramers Befund nicht bestätigen konnten, liegt wohl an Zufälligkeiten (Plattensorte usw.) in den Versuchsbedingungen, durch welche sich bei uns der Prozeß weniger rapid gestaltete.

Nach unseren Untersuchungen hat der Persulfatabschwächer in destilliertem Wasser den „Charakter“ eines progressiven beziehungsweise proportionalen Abschwächers. Damit soll gesagt sein, daß die Abschwächung sich einer proportionalen nähert, ohne die Bedingungen einer solchen in allen Fällen ganz zu erfüllen. Bei geringer Einwirkungsdauer (1—2 $^1/_2$ Minuten) liegt die Abschwächung ungefähr in der Mitte zwischen einer subtraktiven und einer rein proportionalen Abschwächung. Erst bei längerer Einwirkungsdauer (5 Minuten) wird die Abschwächung vollkommen proportional. Dieser Umstand könnte, wie dies Scheffer[16]) früher getan hat, erklärt werden aus dem Verhältnis von Diffusions- zu Lösungsgeschwindigkeit, welches bei dem langsam wirkenden Persulfatabschwächer ein größeres ist als z. B. beim Farmer-Abschwächer. Doch ist diese Erklärung nicht hinreichend; denn wir haben bei unserer Untersuchung des Chinonabschwächers gefunden, daß sich dieser, obgleich er noch bedeutend langsamer arbeitet als der Persulfatabschwächer, doch viel weniger schnell einem rein pro-

portionalen Abschwächer nähert, so daß z. B. auch nach einer Einwirkung von 10 Minuten beim Chinonabschwächer noch keine völlige Proportionalität erreicht ist. Zur Erklärung des relativ schnellen Übergangs des Persulfats vom subtraktiven Abschwächer zum proportionalen muß deshalb der Umstand berücksichtigt werden, daß seine Wirkung durch das beim ersten Angriff entstehende lösliche Silbersalz in hohem Maße gesteigert wird, und er also dort die größte Kraft entwickelt, wo die Silberionen die größte Konzentration erreichen; das ist an den am stärksten gedeckten Stellen des Negativs der Fall; hier entsteht die größte Anzahl Silberionen, welche den chemischen Prozeß immer mehr beschleunigen, indem sie wieder die Bildung neuer Silberionen verursachen. Durch dieses dem Persulfat eigene Verhalten ist die Möglichkeit gegeben, den Persulfatabschwächer auch in destilliertem Wasser zu einem superproportionalen („persulfatartigen") zu machen: wenn man nämlich hinreichend verdünnte Lösungen (1 Prozent) genügend lange (z. B. 9 Minuten) einwirken läßt. Platte 10a in Tabelle 1 demonstriert diese Wirkung. Berechnet man, wieviel von der ursprünglichen Schwärzung durch die Abschwächung prozentual gelöst worden ist, so findet man, daß von der Schwärzung 0,3 etwa 75 Prozent, von der Schwärzung 2,5 aber 82 Prozent gelöst worden sind; es liegt also eine schwach superproportionale Wirkung vor. Es ist hier allerdings schon die Grenze einer praktisch brauchbaren Abschwächung überschritten.

Man sieht also auch wieder aus dem zuletzt Gesagten, daß das Wesentliche für den Abschwächungsprozeß mit Persulfat die Bildung von Silberionen in der Lösung ist und daß hierauf sein eigenartiges Verhalten sowohl in destilliertem Wasser, wie auch in chlorhaltigen Lösungen beruht.

Anmerkungen.

1) Diese Zeitschrift. **IX.** 73. 1910.

2) Photogr. Rundschau. **24.** 199. 1910.

3) Photogr. Korrespondenz. **47.** 489. 1910.

4) Wissenschaftl. Arbeiten 1902. 59.

5) Diese Zeitschrift. **VI.** 133. 1908.

6) Über die von Schuller und von Luther vorgeschlagenen Nomenklaturen der Abschwächer siehe Photogr. Rundschau. **24.** 161 u. 165. 1910.

7) Praktische Beweise für diese Tatsachen wurden in unserer ausführlichen Mitteilung Zeitschrift für Reproduktionstechnik. **XII.** 162. 178. 1910; **XIII.** 5. 20. 34. 50. 70. 1911 gegeben.

8) Diese Zeitschrift. **IX.** 77 (auch Tab. 3 u. Fig. 2) u. 82 (auch Tab. 4). 1910.
9) Zeitschrift f. Reproduktionstechnik. **XIII.** 71. 1911.
10) Ebenda. 53.
11) Diese Zeitschrift. **IX.** 80. 1910.
12) Zeitschrift f. Reproduktionstechnik. **XIII.** 34. 1911.
13) Photogr. Korrespondenz. **44.** 232. 1907.
14) Phot. Wochenblatt. **36.** 442. 1910.
15) Wir haben die Wirkungsweise des neuerdings von Lumière u. Seyewetz angegebenen Chinonabschwächers eingehend untersucht und berichten die Resultate an anderer Stelle (Zeitschrift f. Reproduktionstechnik. **XIII.** 1911), wo auch die Messungsresultate der in vorliegender Arbeit besprochenen Platten zu finden sind.
16) Eders Jahrbuch für Photographie 1907. 26; 1908. 120.

Charlottenburg, Photochemisches Laboratorium der Königl. technischen Hochschule, März 1911.

Eingegangen am 5. April 1911.

Das Absorptionsspektrum des Anilins im Ultravioletten.

Von

Hermann Koch.

Mit einer Tafel.

Vorliegende Arbeit, die ich auf Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Kayser unternahm, schließt sich an die Arbeiten von L. Grebe: „Über Absorption der Dämpfe des Benzols und einige seiner Derivate im Ultravioletten", Bonn 1905, sowie an die Arbeit von Mies: „Das Absorptionsspektrum des Paraxylols im Ultravioletten", Bonn 1909, an.

Sie beschäftigt sich mit der Absorption ultravioletter Strahlen durch Anilin, gleichfalls ein Derivat des Benzols, das aber bisher noch nicht eingehend untersucht ist.

Denn gerade das Benzol und seine Derivate weisen im Ultravioletten ein äußerst scharfes und regelmäßiges Bandenspektrum auf, und daher ist ihre Untersuchung von großem Interesse, da man bei so charakteristischen Spektren am ehesten hoffen kann, einen Einblick in den Zusammenhang zwischen Konstitution und Absorption zu erhalten. Besonders wichtig aber ist es, die Absorption eines Körpers unter möglichst verschiedenen Bedingungen zu unter-

suchen; denn so wird man die Vorgänge, die bei der Absorption des Lichtes mitspielen, am besten erkennen können. Emission, sowie auch Absorption beruhen ja in letzter Linie auf den Schwingungen der Atome oder, wie man neuerdings annimmt, der mit den Atomen verbundenen Elektronen. Ändern sich nun diese Schwingungen etwa unter dem Einfluß der Temperatur, der Masse oder des Druckes, so kann man die Wirkung auf die Absorption leicht verfolgen. Sollten aber diese Eigenschwingungen sich vollkommen verändern, so könnte man annehmen, daß diese Veränderung herrühre von einer vollkommenen Änderung des Molekels. Es hält nun nicht schwer, irgendwelche derartige Änderungen auf der photographischen Platte sichtbar zu machen.

Pauer hat in seiner Arbeit (Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten, Wied. Ann. 61, 363ff.) darauf hingewiesen, daß Anilin im Ultravioletten ein schönes Absorptionsspektrum zeigt; Grebe hat dies in seiner Arbeit (l. c.) bestätigt. In vorliegender Arbeit werden Anilindämpfe, sowie auch Lösungen von Anilin in Alkohol untersucht.

I. Versuchsanordnung.

Die Lichtquelle, die ich benutzte, ist von Konen angegeben; sie beruht darauf, daß ein Aluminiumfunke unter Wasser ein einigermaßen kontinuierliches Spektrum gibt, das sehr weit ins Ultraviolette reicht. Allerdings finden sich bei λ 2660,5, λ 2651,5, λ 2575,5, λ 2568 umgekehrte Aluminiumlinien, sowie bei etwa λ 2880 eine mir unbekannte Bande, die wie Grebe (l. c.) annimmt, vom Wasserdampf herrührt. Etwaige Messungsfehler in diesen Gebieten kann ich daher nur auf diese den kontinuierlichen Grund störenden Linien zurückführen.

Ein rechteckiges Glasgefäß trug vorne ein Quarzfenster zum Austritt der ultravioletten Strahlen; im Innern befand sich eine leicht regulierbare Funkenstrecke. Die Aluminiumelektroden befanden sich je an der Spitze einer langen Schraube, die so in das Gefäß eingefügt war, daß man leicht von außen die beiden Aluminiumenden gegeneinander bewegen konnte. Die Funkenstrecke im Wasser durfte 1 mm nicht überschreiten, weil sonst kein Funke mehr überging, sondern nur noch dunkle Entladung eintrat. Die Dicke der Aluminiumdrähte betrug 2 mm. Das Gefäß war ferner mit einer Wasserleitung verbunden, die kontinuierlich das durch

das schnelle Zerstäuben der Elektroden getrübte Wasser entfernte und frisches zuführte.

Die Elektroden waren mit einem Ruhmkorffschen Induktorium von 30 cm Schlagweite verbunden, das mit Wechselstrom von etwa fünfzig Wechseln betrieben wurde. Dazwischen war noch eine Funkenstrecke von 2 cm Schlagweite und eine große Leidener Flasche eingeschaltet.

Ein Steinheilscher Quarzspektrograph diente als Spektralapparat. Er war so justiert, daß im Ultravioletten auf 1 mm der photographischen Platte etwa 10 A.-E. kamen. Das Licht der oben erwähnten Lichtquelle besitzt nur sehr geringe Ausdehnung und mußte daher mit einer sphärischen und einer zylindrischen Quarzlinse auf den Spalt entworfen werden. Von Wichtigkeit war dabei, daß die Lichtquelle und die Mittelpunkte der Linsen mit der Längsachse des Kollimatorrohres auf einer Geraden lagen; denn nur so konnten Prisma und Linsen ausgenutzt werden. Zwischen den beiden Linsen befand sich das jeweilige Absorptionsgefäß.

Die Aufnahmen wurden auf Platten größter Empfindlichkeit der Firma Lumière et ses fils, Lyon, Monplaisir gemacht. Mit Agfa-Rodinal-Entwickler wurden die Platten entwickelt.

Das Anilin wurde als reines Anilin von Merck bezogen, mußte aber wegen seiner überaus großen Empfindlichkeit gegen Licht und Luft mehrmals destilliert werden.

Zur Messung diente die Teilmaschine des Bonner physikalischen Instituts, oder in den meisten Fällen ein Maßstab mit 0,1 mm Teilung.

Als Normalen für die Messung der Banden wurden Linien aus dem Funkenspektrum des Eisens verwendet. Das Eisenspektrum wurde bei halbabgeblendetem Spalt über die Platte geworfen.

Die Wellenlängen der Normalen wurden bestimmt aus dem „Atlas der Bogen- und Funkenspektra von Hagenbach und Konen", gleichzeitig verglichen mit dem Bogenspektrum nach Kayser und Runge. Die Normalen waren:

2986,5	2841	2665,5
2964,5	2811,5	2632
2948	2785	2600
2924,5	2756,75	2586,5
2901,5	2729	2564,5
2880	2705	2531
2858	2686	2504,5

Die Wellenlängen wurden graphisch berechnet, indem die gefundenen Differenzen des Maßstabes auf Koordinatenpapier als Abszissen, die Wellenlängen der zugehörigen Normalen als Ordinaten aufgetragen wurden. Die erhaltenen Punkte verbindet man durch eine Kurve. Hat man dann für eine zu bestimmende Bande die Differenz auf dem Maßstab gemessen, so kann man aus der Kurve unmittelbar die zugehörige Wellenlänge finden.

Die Belichtungsdauer bei Dämpfen betrug ca. 10—30 Minuten, bei den Lösungen bis zu einer Stunde. Die Genauigkeit der Messung beträgt ungefähr ± 1 A.-E., bei unschärferen Banden können Fehler bis zu ± 2 A.-E. vorkommen.

II. Banden des Anilindampfes bei Atmosphärendruck.

Als Absorptionsgefäß diente zunächst ein 10 cm langes Messingrohr, das an den Enden mit senkrecht zur optischen Achse geschnittenen Quarzplatten verschlossen war. Das Rohr hatte noch einen äußeren Mantel, um Wasser aufzunehmen, wodurch dann die jedesmalige Temperatur hergestellt wurde. Durch Erhitzen des Wassers wurden die Dämpfe nacheinander auf 15°, 35°, 45°, 60°, 70°, 80° C gebracht. Bei den höheren Temperaturen war darauf zu achten, daß die Quarzplatten sich nicht durch die jetzt stark entstehenden Anilindämpfe beschlugen, da hierdurch fast alles Licht absorbiert wurde. Es mußten daher von Zeit zu Zeit die Quarzplatten erwärmt werden, damit sie die gleiche Temperatur wie das Messing annahmen.

In den folgenden Tabellen sind die Messungen niedergelegt. Von jeder Platte wurden mehrere Messungen gemacht; das Mittel von allen ist als definitive Messung angegeben.

Tabelle 1.

$D = 10$ cm.

λ	J	$T = 15^0$	35^0	45^0	60^0	70^0	80^0	Frühere Messungen: Pauer	Grebe
A. 2977	Sch.	o	o	o	o	o	—	75	
72	m.	o	o	o	o	o	—		
68	schw.	o	o	o	o	o	—		
64	„	o	o	o	o	—	—		
60	m.	o	o	o	—	—	—		
56	sch.	—	—	—	—	—	—	57	56
52	schw.	o	o	—	—	—	—		
48	sch.	—	—	—	—	—	—		
44	m.	o	o	—	—	—	—	45	
40	schw.	o	o	—	—	—	—	40	40

Tabelle 1 (Fortsetzung).

λ	J	T = 15°	35°	45°	60°	70°	80°	Frühere Messungen: Pauer	Grebe
A. 2936	sch.	—	—	—	—	—	—	35	36
31	schw.	o	o	—	—	—			
26	„	o	o	—	—	—			
23	st. u. br.	—	—	—	—	—			
20	„	—	—	—	—	—			
16	sch.	—	—	—	—	—		15	14
12	schw.	o	o	—	—	—			
10	„	o	o	—	—	—		10	11
08	„	o	o	—	—	—			
04	st. u. br.	—	—	—	—	—		00	03
A. 02	„	—	—	—	—	—			
2899	m.	—	—	—	—	—			
96	sch.	—	—	—	—	—		95	94
94	s. schw.	o	o	—	o	o			
92	sch.	—	—	—	—	o			
89	st.	—	—	—	—	o		87	88
85	sch.	—	—	—	—	—		85	
80	schw.	o	—	—	—				
76–75	st. u. br.	—	—	—	—			75	76
71	st. br.	—	—	—	—			70	72
A. 69	„	—	—	—	—				68
66	schw.	o	—	—	—				
63	m.	o	—	—	—			62	64
61	schw.	o	o	—	o				
60	m.	o	—	—	o				59
56	st. br.	—	—	—	—				56
52	m.	—	—	—	—				
50	schw.	o	o	—	o				
48	„	o	—	—	o				
44	m.	—	o	—	—				
40	„	o	—	—	o				
37	„	—	—	—	o				37
33	„	—	—	—	o				35
32	schw.	o	—	—	o				32
A. 30	sch.	—	—	—	—				
26	m.	o	—	—	o			25	
23	s. schw.	o	o	—	o				
16	m. u. br.	—	—	—	—				
12	m.	—	—	—	—				
08	„	o	o	—	o				
04	„	—	—	—	—				04
00	m. u. br.	—	—	—	o				
2797	m.	—	—	—	o				
A. 95	sch.	—	—	—	—				96
91	m.	—	—	—	—				92
87	schw.	o	o	—	o				
82	m.	—	—	—	—				
78	„	—	—	—	—				
74	„	o	o	—	o				
69	m. u. br.	—	—	—	o				
65	sch.	—	—	—	o				
62	m.	o	—	—	—				62
A. 57	sch.	—	—	—	—				55
45	m. u. br.	—	—	—	—				

Tabelle 1 (Fortsetzung).

	λ	J	T = 15°	35°	45°	60°	70°	80°	Frühere Messungen:	
									Pauer	Grebe
	2741	schw.	—	—	—	—				
	38	,,	o	—	—	—				
	33	m.	—	—	—	—				
	29	schw.	o	—	—	o				
A.	24	m.	o	—	—	—				
	20	schw.	o	o	—	—				
	16	,,	—	—	—	—				
	12	,,	—	—	—	o				
	08	,,	—	—	—	—				
	05	,,	o	—	—	—				
	00	schw. u. br.	o	—	—	—				
	2697	schw.	o	o	—	—				
A.	94	m. u. br.	—	—	—	—				
	87	schw.	o	—	—	o				
	81	,,	—	—	—	—				
	77	,,	—	—	—	—				
	69	s. schw.	o	o	—	—				
A.	65	m.	—	—	—	—				
	57	s. schw.	o	o	—	—				58
	52	schw.	—	—	—	o				50
	48	,,	o	—	—	o				
	44	s. schw.	o	o	—	—				
	40	,,	o	—	—	—				
	32	,,	o	—	—	—				
	26	schw.	o	—	—	o				
	08	s. schw.	o	o	—	—				
	2599	,,	o	o	—	—				88
	62	,,	o	o	—	—				78
	29	,,	o	o	—	o				
	06	,,	o	o	—	—				
	2477?	,,	o	o	—	o				

Ferner ist eine Intensitätsschätzung der Banden beigegeben, und zwar bedeutet: sch = scharf, st = stark, m = mittelstark, br = breit, schw = schwach, s. schw = sehr schwach. Allerdings hält es oft schwer, bei jeder Bande das Richtige zu treffen; denn durch die Übereinanderlagerung der einzelnen Serien wird das Spektrum kompliziert, und manche Bande tritt weniger stark hervor, dadurch, daß sie ins Absorptionsgebiet einer anderen fällt.

Ein A am Rande bedeutet, daß dort eine neue Bandengruppe beginnt. Ein Strich in der Tabelle besagt, daß die Wellenlänge sich an dieser Stelle findet, eine Null, daß sie dort fehlt. Die beiden letzten Kolonnen bringen die Messungen von Pauer und Grebe.

Die Aufnahmen bei 15° und 35° C zeigen noch mehr Banden, jedoch so schwach, daß man sie nicht messen konnte.

Bei allen Aufnahmen sind die Kanten der letzten Banden verwaschen, so daß ich sie nur unter Vorbehalt angeben kann.

Die bei einer Temperatur von 45° C gemachte Aufnahme weist von allen die meisten Banden auf, und zwar sind diese an manchen Stellen so scharf, daß man, wie auch schon Grebe betonte, annehmen möchte, es handle sich um ein Linienspektrum. Pauer hat dies ja angenommen. Die drei ersten Aufnahmen zeigen nach den längeren Wellen hin noch einige verwaschene Banden, die erst bei den folgenden hervortreten, so daß eine Messung möglich war.

Durch die bei 60° C schwach eintretende allgemeine Absorption wird das Spektrum etwas verschwommen. Sie legt sich über das Spektrum, und kann bei noch höherer Temperatur, falls die Schichtdicke konstant bleibt, die Banden ganz verdecken. So tritt denn auch bei einer Temperatur von 70° C von λ 2885 und bei einer solchen von 80° C schon λ 2936 an allgemeine Absorption ein.

Bei noch höheren Temperaturen waren Banden überhaupt nicht wahrzunehmen.

Grebe hat eine Temperatur von 25—30° C angewendet, Pauer eine solche von 35° C. Letzterer hat deshalb auch an einigen Stellen mehr Banden gemessen als Grebe. Die Temperatur ist jedenfalls nicht gleichgültig für die Aufnahme. Nicht sehr verschieden von meinen Messungen sind die von Grebe. Die vier letzten von Grebe gemessenen Banden fallen in das Bereich der Aluminiumlinien und sind vielleicht mit diesen identisch.

Da nun die Dichte des Dampfes bei steigender Temperatur sehr schnell zunimmt, gleichzeitig aber auch die Absorption wächst, so daß schließlich nichts mehr hindurchgelassen wird, muß man, um auch bei höheren Temperaturen günstige Aufnahmen zu erzielen, die Schichtdicke entsprechend verändern. Es wurden daher jetzt ähnliche Absorptionsgefäße benutzt, wie das erst beschriebene, nur kleiner. Die erste Kolonne der folgenden Tabelle gibt die Messung einer Aufnahme, die bei einer Schichtdicke von 2,5 cm und bei einer Temperatur von 80° C. gemacht wurde. Auch bei dieser Aufnahme machte sich die allgemeine Absorption noch etwas bemerkbar.

Die Schichtdicke wurde dann noch weiter verringert, und zwar wurde der neue Versuch mit einem Fläschchen, das aus geschmolzenem Quarz hergestellt und parallelepipedisch war, gemacht. Die Schichtdicke betrug in diesem Falle 1 cm. Erwärmt wurde das Fläschchen elektrisch in einem mit Draht umwickelten Asbestkasten.

Da aber die Durchgangsstelle der Strahlen nicht geschliffen war, dauerte die Aufnahme erstens viel länger, dann war auch die Photographie lange nicht so gut gelungen, so daß nur vereinzelt Banden zu messen waren (vgl. Tab. 2, 2. Kol.).

Es wurde ferner die Absorption bei einer Schicht, die dicker als 10 cm war, untersucht. Natürlich konnte dies nur bei einer möglichst tiefen Temperatur geschehen. Ein Messinggefäß von 25 cm Länge wurde verwandt, und die Anilindämpfe auf eine Temperatur von 5^0 C gebracht. Um die Temperatur konstant zu halten, befand sich das Gefäß in einer Asbestpackung (vgl. Tab. 2, 3. Kol.). Mit Hilfe des oben genannten Quarzfläschchens wurde endlich auch noch ungesättigter Dampf, der sich unter einem Druck von mehr als einer Atmosphäre befand, untersucht. Etwas Anilin wurde eingefüllt, dann das Fläschchen zugeschmolzen und auf 85^0 C erhitzt. Leider wurde auch hier das auffallende Licht durch die vorhin erwähnten Mängel so sehr geschwächt, daß die Aufnahme nicht vollständig geriet; doch finden sich die stärksten Banden auch hier (vgl. Tab. 2, 4. Kol.).

Das Spektrum des Anilins liegt sehr weit nach Rot, weiter nämlich als die Spektra der übrigen Benzolderivate. Es ist ein gesetzmäßig gebautes ausgesprochenes Bandenspektrum. Die einzelnen Banden sind nicht aufgelöst.

Die Bandenköpfe liegen nach Violett zu; sämtliche Banden sind nach Rot abschattiert.

Man sieht aus den Tabellen, daß sich überall das gleiche charakteristische Bandenspektrum wiederfindet. Eine Verschiebung oder Verbreiterung der Banden ist nicht zu bemerken. Temperatur, Schichtdicke und Druck sind bei vorliegenden Untersuchungen ohne jeden Einfluß auf die Anilindampfbanden geblieben.

Die kleinen Abweichungen, die sich vielleicht dennoch hier und da vorgefunden haben, können als Messungsfehler gelten.

Was nun die Absorption angeht, so ist zu unterscheiden zwischen selektiver und allgemeiner Absorption.

Bezüglich der ersteren findet sich bei meinen Aufnahmen keinerlei Veränderung bei Variation der Temperatur oder Schichtdicke. Die Lagerung der einzelnen Banden ist im ganzen Gebiet unbeeinflußt geblieben. Nur nahm die Intensität der Banden, solange nicht allgemeine Absorption eintrat, mit steigender Temperatur zu. Vor allem zeigte sich dies in dem nach Rot zuliegenden Teile des Spek-

Tabelle 2.

D = 2,5 cm, D = 1 cm, D = 25 cm.

	λ	$T = 80^{\circ}$	$T = 86^{\circ}$	$T = 5^{\circ}$	$T = 85^{\circ}$
A.	2977	—	o	o	o
	72	—	o	o	o
	68	o	o	o	o
	64	o	o	o	o
	60	—	—	o	—
	56	—	—	—	—
	52	—	o	o	o
	48	—	—	—	—
	44	—	o	—	o
	40	—	o	o	o
A.	36	—	—	—	—
	31	—	o	o	o
	26	—	o	o	o
	23	—	—	—	—
	20	—	—	—	—
	16	—	—	—	—
	12	—	o	o	o
	10	—	o	o	o
	08	—	o	o	o
	04	—	—	—	—
A.	02	—	—	—	—
	2899	—	o	—	o
	96	—	—	—	o
	94	o	o	o	o
	92	—	—	—	o
	89	—	—	—	—
	85	—	—	—	—
	80	—	o	o	o
	76–75	—	—	—	—
	71	o	o	—	o
A.	69	—	—	—	—
	66	—	o	—	—
	63	o	o	o	o
	61	o	o	—	o
	60	o	o	—	o
	56	—	—	—	—
	52	—	—	—	—
	50	o	o	—	o
	48	o	o	—	o
	44	—	o	o	o
	40	o	o	—	o
	37	o	—	—	—

	λ	$T = 80^{\circ}$	$T = 86^{\circ}$	$T = 5^{\circ}$	$T = 85^{\circ}$
	2833	o	o	—	o
	32	o	o	o	o
A.	30	—	—	—	—
	26	—	o	—	o
	23	o	o	o	o
	16	—	—	—	—
	12	—	—	—	—
	08	—	—	—	—
	04	—	—	—	o
	00	—	—	—	—
	2797	—	—	—	—
A.	95	—	—	—	—
	91	—	o	—	o
	87	o	—	o	o
	82	o	—	—	—
	78	o	—	—	—
	74	o	o	—	o
	69	o	—	—	o
	65	o	o	—	o
	62	o	o	—	o
A.	57	—	—	—	—
	45	—	—	—	—
	41	o	—	—	—
	38	o	o	—	o
	33	—	—	—	—
	29	—	o	o	o
A.	24	—	—	—	—
	20	—	o	—	o
	16	—	—	—	o
	12	—	—	—	—
	08	—	—	—	—
	05	o	o	—	o
	00	o	o	o	o
	2697	o	—	o	o
A.	94	—	—	—	—
	87	o	—	o	o
	81	o	—	—	—
	77	o	—	—	—
	69	o	o	o	o
A.	65	o	—	—	—
	44	—	o	o	o

trums. Ich konstatierte auch, daß die Bandenköpfe der längsten Wellen erst bei den hohen Temperaturen hervortraten.

Anders verhält es sich mit der allgemeinen Absorption. Sie nimmt bei steigender Temperatur und konstanter Schichtdicke dauernd zu, besonders stark in dem nach den längeren Wellen liegenden

Teile. Sie beginnt zunächst in dem Gebiete zwischen λ 2870 und λ 2790, verbreitert sich dann plötzlich über das ganze Gebiet und verdunkelt so gänzlich das Spektrum.

In den folgenden Tabellen ist der Versuch gemacht, die Gesetzmäßigkeit des Spektrums darzutun. Zunächst sind drei Serien aufgestellt, die besonders stark hervortreten. In der ersten, mit A bezeichneten Horizontalreihe stehen die Anfänge der Bandengruppen der Hauptserie; in der mit B bezeichneten, die Anfänge der Bandengruppen einer ebenfalls stark hervortretenden zweiten Serie. Ferner heben sich noch die mit C bezeichneten Banden deutlich hervor. Zwischen diesen sind die übrigen Banden eingereiht. Die meisten sind in der Tabelle untergebracht bis auf einige sehr schwache, die größtenteils am Schlusse meiner Messung liegen.

Die Tabelle bestätigt sofort, daß eine gesetzmäßige Anordnung vorhanden ist. Die Differenz zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Gliedern ist in allen Gruppen ungefähr gleich, im Mittel etwa vier.

Auch bleiben für je zwei aufeinanderfolgende Gruppen die Diffe-

Tabelle 3.

A.	2977	41	2936	34	2902	33	2869	39	2830	35
	5		5		3		3		4	
	72	41	31	32	2899	33	66	40	26	35
	4		5		3		3			
	68	42	26	30	96	33	63		—	
	4		3		4		3		· 10 {	
	64	41	23	31	92	32	60		—	
	4		3		3		4			
B.	60	40	20	31	89	33	56	40	16	34
	4		4		4		4		4	
C.	56	40	16	31	85	33	52	40	12	34
	4		4		5		4		4	
	52	40	12	32	80	32	48	40	08	34
	4		4		4		4		4	
	48	40	08	32	76	32	44	40	04	35
	4		4		5		4		4	
	44	40	04	33	71	31	40	40	00	35
	4						3		3	
	40						37	40	2797	35
							4			
							33			

renzen zwischen ihren entsprechenden Gliedern ziemlich konstant. Nur scheint nach kürzeren Wellen hin diese Differenz abzunehmen.

In der folgenden Tabelle 4 finden sich die Schwingungszahlen als reziproke Werte der Wellenlängen. Sie bestätigen die gefundenen Gesetzmäßigkeiten in jeder Beziehung.

III. Untersuchungen über Anilinlösungen.

Versuche, die ich mit flüssigem Anilin unternahm, erwiesen sich als vollständig erfolglos, obwohl ich dazu eine möglichst dünne Schicht gebrauchte. Zwei Quarzplatten wurden mittels feiner Klemmschrauben festaufeinander gepreßt, nachdem vorher in die Mitte der einen ein Tropfen Anilin gebracht worden war. Wie sehr auch die Schichtdicke verringert wurde, so gelang es doch nicht, eine Aufnahme zu erhalten. Stets wurde sämtliches Licht stark absorbiert. Flüssiges Anilin ist zu diesen Versuchen überhaupt sehr schlecht geeignet. Seine große Empfindlichkeit gegen Luft und Licht lassen den Versuch unmöglich erscheinen.

Tabelle 3.

2795	38	2757	33	2724	30	2694	29	2665		—
4				4						
91		{—		20		7 {—		8 {—		—
4				4						
87		12 {—		16	29	87	30	57	26	2632
5 {—		—		4 {—		6 {—		5 {—		6 {—
82	37	45	33	12	31	81	29	52	26	26
4		4		4		4		4		
78	37	41	33	08	31	77	29	48		—
4		3		3				4		
74	36	38	33	05		8 {—		44		—
5		5		5				4		
69	36	33	33	00	31	69	29	40		—
4		4		3						
65	36	29	32	2697						
3										
62										

Zum Schluß wurde noch der Einfluß der Konzentration der Lösungen auf die Absorption untersucht.

Es wurden alkoholische Lösungen von Anilin hergestellt, zu 50 %, 20 %, 10 % usw., dann $^1/_2$ %, $^1/_5$ %, $^1/_{10}$ %, $^1/_{20}$ %, $^1/_{50}$ %. Je nach ihrer Konzentration wurden die Lösungen in verschiedenen Dicken untersucht. Die ersteren wurden in kapillarer Schicht von etwa 0,01 mm untersucht, da sich auch hier noch enorme Absorption zeigte; die anderen in Schichten von 10 bis 1 mm. Es waren hier nur Absorptionsstreifen zu bemerken, die einzelnen Banden treten nicht hervor.

Es fand sich:

bei einer 50 % Lösung kontinuierliche Absorption von etwa λ 3039 nach den kürzeren Wellen hin;

bei einer 10 % Lösung Absorption von etwa λ 3002 bis λ 2680, dann wieder von etwa λ 2580 an;

bei einer 5 % Lösung Absorption von etwa λ 2965 bis λ 2680, dann wieder von λ 2580 an.

Tabelle 4.

3359,0	46,7	3405,7	40,1	3445,8	39,7	3485,5	48,0	3533,5	44,3
5,7		6,1		3,6		3,6		5,0	
64,7	47,1	11,8	37,6	49,4	39,7	89,1	49,4	38,5	44,4
4,5		5,8		3,6		3,7			
69,2	48,4	17,6	35,4	53,0	39,8	92,8		—	
4,6		3,5		4,8		3,7		12,6	
73,8	47,3	21,1	36,7	57,8	38,7	96,5		—	
4,5		3,5		3,6		4,9			
78,3	46,3	24,5	36,8	61,4	40,0	3501,4	49,7	51,1	43,4
4,6		4,8		4,8		4,9		5,0	
82,9	46,4	29,3	36,9	66,2	40,1	06,3	49,7	56,1	43,6
4,6		4,7		6,0		4,9		5,1	
87,5	46,5	34,0	38,2	72,2	39,0	11,2	50,0	61,2	43,7
4,6		4,7		4,8		4,9		5,1	
92,1	46,6	38,7	38,3	77,0	39,1	16,1	50,2	66,3	45,1
4,6		4,8		6,1		5,0		5,1	
96,7	46,8	43,5	39,6	83,1	38,0	21,1	50,3	71,4	45,2
4,6						3,7		3,8	
3401,3						24,8	50,4	75,2	45,3
						5,0			
						29,8			

Bei den folgenden hier angeführten Versuchen wurde meistens eine Schichtdicke von 3 mm genommen.

Es fand sich:

bei einer $^1/_2$ % Lösung Absorption von λ 3012 bis etwa λ 2680;

bei einer $^1/_{10}$ % Lösung von etwa λ 2996 bis λ 2680;

bei einer $^1/_{20}$ % Lösung von etwa λ 2951 bis λ 2680;

bei einer $^1/_{50}$ % Lösung von etwa λ 2905 bis λ 2680, dann wieder von λ 2580 an kontinuierliche Absorption.

Die Absorptionsstreifen verbreitern sich deutlich mit wachsender Konzentration nach den längeren Wellen hin.

Äußerst auffallend und interessant ist es, daß von etwa λ 2680 an bis λ 2580 die Absorption plötzlich unterbrochen wird. Daß an dieser Stelle beim Flüssigkeitsspektrum keine Absorption eintritt, während beim Dampfspektrum sich an dieser Stelle noch viele Banden finden, läßt vielleicht darauf schließen, daß das Absorptionsspektrum der Lösung ein anderes als das des Dampfes ist.

Tabelle 4.

3577,8	49,3	3627,1	43,9	3671,0	40,9	3711,9	40,4	3752,3		—
5,1				5,4						
82,9		—		76,4		9,7 { —		11,4 { —		—
5,1				5,4						
88,0		15,8 { —		81,8	39,8	21,6	42,1	63,7	35,6	3799,3
6,5 { —		—		5 5 { —		8,3 { —		6,9 { —		8,7 { —
94,5	48,4	42,9	44,4	87,3	42,6	29,9	40,7	70,6	37,4	3808,0
5,2		5,4		5,4		5,6		5,8		
99,7	48,6	48,3	44,4	92,7	42,8	35,5	40,9	76,4		—
5,2		4,0		4,1				5,7		
3604,9	47,4	52,3	44,5	96,8		11,1 { —		82,1		—
6,5		6,6		6,9				5,7		
11,4	47,5	58,9	44,8	3703,7	42,9	46,6	41,0	87,8		—
5,2		5,4		4,1						
16,6	47,7	64,3	43,5	07,8		—				
3,9										
20,5										

Die gewaltigen Intervalle der Flüssigkeitsaufnahmen mit den Dampfbanden zu vergleichen, hat natürlich keinen Wert.

Frühere Messungen über flüssiges Anilin liegen vor von Hartley und Huntington (Phil. Trans. of the Royal Soc. of London, 170, I, 1879, pag. 257—274) sowie von Pauer (l. c.). Hartley und Huntington fanden Absorption von λ 285 bis 274 und von λ 240 bis 232.

Pauer hat je nach der Konzentration Absorption gemessen von λ 315, λ 310, λ 308 und λ 298 bis λ 268.

Die Ergebnisse von Pauer stimmen mit den meinen ziemlich überein; nur hat er eine dickere Schicht (1 cm) benutzt, weshalb seine Absorptionsstreifen viel weiter nach Rot liegen.

Es ist mir am Schlusse meiner Arbeit eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Kayser, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir während der Ausführung dieser Arbeit immer zur Seite gestanden hat.

Ebenso sei mir gestattet, Herrn Privatdozenten Dr. L. Grebe für seine unermüdliche Hilfe zu danken.

Ich weise noch auf die Wiedergaben meiner Aufnahmen hin (siehe Tafel VI):

1. Anilindampf bei 45° C.
2. „ „ 50° C.
3. „ „ 60° C.
4. Anilinlösung in Alkohol (5 %).
5. „ „ „ (½ %).

Über die Verwendung von Kinoobjektiven für Spektrographen.

Von Karl Schaum.

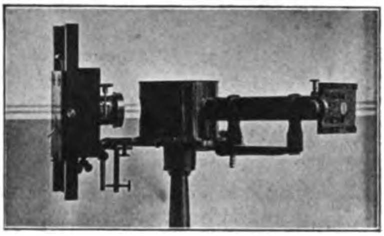
Mit 1 Figur.

Im Interesse gründlicher Erforschung der allaktinen Strahlung ist eine eingehende spektroskopische Untersuchung der Chemilumineszenz usw. notwendig; in vielen Fällen sind aber die Strahlungsphänomene so schwach, daß bei Verwendung der gewöhnlichen Spektrographen auch bei noch so ausgedehnter Exposition der Schwellenwert der Platte überhaupt nicht überschritten wird, oder daß die dazu erforderlichen Belichtungszeiten einen zu kostspieligen Aufwand an Material bedingen. Man muß also für derartige Untersuchungen ganz besonders lichtstarke Spektralvorrichtungen konstruieren.

Da es sich bei den in Frage stehenden Phänomenen fast ausschließlich um Strahlungsquellen von relativ großer Flächenausdehnung handelt, kommt eine Erhöhung der Lichtausbeute durch Verwendung

eines Kondensors vor dem Spalt nicht in Betracht; vielmehr muß der eigentliche Spektrograph ein möglichst lichtstarker sein, d. h. wir müssen die relative Öffnung von Kollimator und Objektiv möglichst groß machen. Da man an gewisse Grenzen für die Dimensionen der Linsen bzw. Prismen gebunden ist, muß man also sehr kurzbrennweitige Systeme wählen. Ich kann für derartige Spektrographen, speziell für die Kamera, die für Serienaufnahmen konstruierten, nicht teuren Kinoobjektive empfehlen, deren relative Öffnung bis ca. 1 : 2 heraufgeht.

Es ist die Frage, welchen Einfluß die Verwendung sehr kurzbrennweitiger Systeme auf die Eigenschaften des Spektrums hat. Wie aus den Formeln von Schuster und Wadsworth hervorgeht, ist die Reinheit des Spektrums bei einem bestimmten Prisma in Minimumstellung bei gleichbleibender Spaltweite und Bündelbreite unabhängig von der Brennweite des abbildenden Systems, aber abhängig von der des Kollimators. Man würde also in erster Linie daran denken, die Erhöhung der Lichtausbeute durch Verwendung eines sehr kurzbrennweitigen Kameraobjektivs zu erreichen. Die optische Reinheit wird aber nun in außerordentlich hohem Maße durch das mangelhafte Auflösungsvermögen der Platte beeinträchtigt. Eine helle oder eine dunkle Linie wird bekanntlich nur dann gut abgebildet, wenn ihre Bildbreite mindestens



gleich dem dreifachen Durchmesser des Bromsilberkorns ist; diese Größe würde für die gewöhnlichen Emulsionen etwa 0,009 mm betragen; da wir bei Verwendung eines Objektivs von 6 cm Brennweite ein Spektrum erhielten, dessen lineare Größe zwischen 389 und 588 $\mu\mu$ etwa 3 mm betrug, würden also durchschnittlich Linien von der Wellenlängendifferenz 0,6 $\mu\mu$ getrennt werden. Trotz dieser erheblichen Unreinheit, die natürlich durch feinkörnige hochempfindliche Emulsionen wesentlich herabgesetzt werden kann, ist die Vorrichtung zum Studium aller Lumineszenzphänomene, die Bänder kontinuierlichen Charakters liefern, sowie zur Identifizierung von Linienspektren — also für wohl fast alle in Betracht kommenden Fälle schwacher Leuchterscheinungen — ausreichend.

Wegen der großen photographischen Unreinheit kann man in diesen Fällen ohne Verschlechterung der Abbildungsverhältnisse auch die Brennweite des Kollimators beträchtlich herabsetzen und dadurch eine weitere Erhöhung der Lichtökonomie bewirken.

Das Kinoobjektiv kann nun auch in Verbindung mit einem Serienapparat zur Untersuchung der zeitlichen Änderungen eines Spektrums Verwendung finden.

Mit Hilfe einer kleinen Kamera, deren Gestalt und Befestigung an einem gewöhnlichen Spektralapparat die umstehende Figur zeigt, hat Herr W. Hornschu[1]) eine Reihe von Lumineszenzspektren mittels orthochromatischer Agfa-Platten aufgenommen, die im folgenden beschrieben sind. Da uns ein Präzisionsapparat zur Ausmessung der Spektrogramme bzw. ein Hartmannscher Schwärzungsmesser nicht zur Verfügung stand, sollen die Resultate weniger die betreffenden Spektren charakterisieren, als die Brauchbarkeit der Apparatur zeigen. Anfang und Ende der Bänder sind durch gewöhnlichen, Maxima durch fetten, Minima durch schrägen Druck, Abfall vor bzw. Anstieg nach einem Minimum durch eingeklammerte Zahlen bezeichnet.

Chemilumineszenz. Ozonleuchten bei der Oxydation des Pyrogallols. Ein mit alkalischer Lösung von Pyrogallol getränkter Wattebausch wurde vor dem Spalt einem kräftigen Ozonstrahl ausgesetzt und nach einigen Sekunden durch einen frisch präparierten ersetzt.

Expositionszeit 22 Stunden. 441, **459**, 476.

Radiolumineszenz.

$KNaPtCy_4$	Expositionszeit	24	Stunden.	554, **567**, 579.
$KLiPtCy_4$	„	24	„	555, **576**, 597.
Rb_2PtCy_4	„	24	„	465, **476**, 485.
$LiRbPtCy_4$	„	20	„	540, **559**, 582.
$CaPtCy_4$	„	12	„	477, **490**, 517.
$BaPtCy_4$ [2])	„	6	„	543, — 604. (Maximum sehr breit.)

Diamant „ 10 „ Anfang undeutlich **403**, (406), **412**, (416), *417*, (420 sehr steiler Anstieg) [Maximum nicht erkennbar] (499), *512*, (535), **551**, 573.

Kathodolumineszenz.

Kalkspat während der Bestrahlung, Expositionszeit 5 Minuten; feines Band bei **578**.

„ im Stadium schwachen Nachleuchtens; „ 6 Std., breit. Band 567, **578**, 588.

Phosphoreszenz.

Balmainsche Leuchtfarbe im Stad. stark. Leuchtens, Expositionszeit 40 Min., 432, **444**, 457.

„ „ „ „ schwach. Nachleuchtens, „ 2 Stunden, Band verbreitert und verwaschen.

Sidotsche Blende im Stadium starken Leuchtens, Expositionszeit 40 Min., 547, **565**, 580.

„ „ „ „ schwach. Nachleuchtens, „ 2 Stunden, Band verbreitert und verwaschen.

Versuche mit $BaPtCy_4$ haben ergeben, daß die Lage der Bänder von der Art der Erregung unabhängig ist. — Im Stadium des Nachleuchtens erscheinen die Bänder weniger scharf begrenzt und auch etwas verbreitert.

Zum Vergleich sei mitgeteilt, daß mittels eines Objektivs vom Öffnungsverhältnis 1 : 7 auch bei 10 stündiger Exposition der Balmainschen Leuchtfarbe bzw. der Sidotschen Blende im Stadium starken Leuchtens kein Spektrogramm zu erhalten war.

Ich hoffe, das Studium der Lumineszenzerscheinungen mittels eines mit Quarz-Steinsalz-Achromaten vom Öffnungsverhältnis ca. 1 : 2 versehenen Spektrographen aufnehmen zu können.

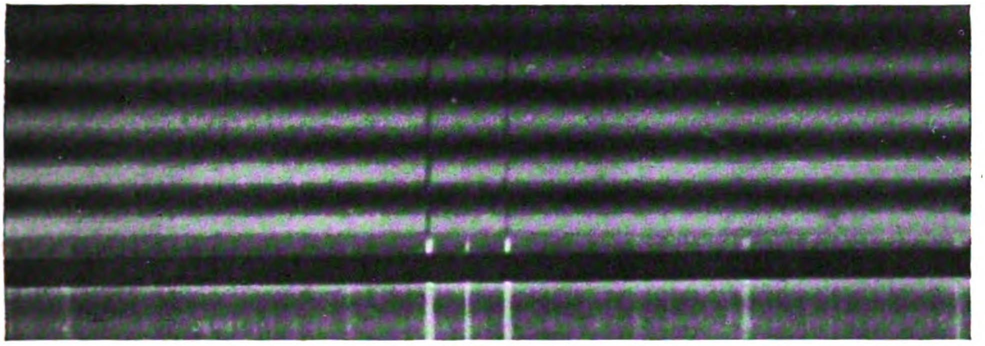
Marburg i. H., Physikalisches Institut 1908.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut 1911.

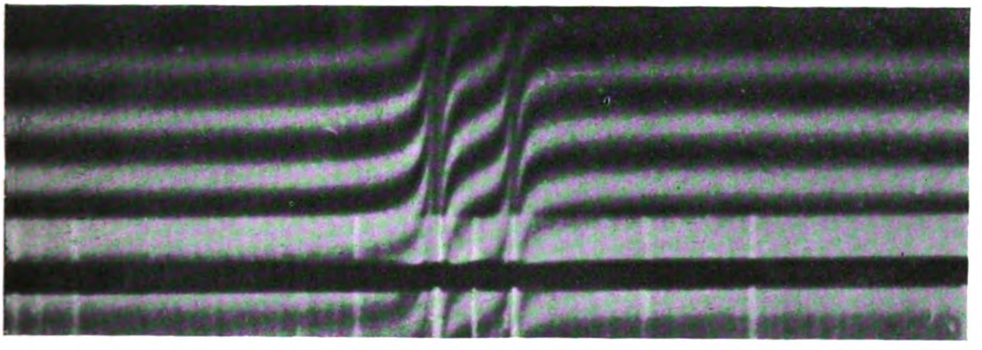
---

[1]) Marburger Dissert. 1908. — [2]) Ein Handelspräparat (Röntgenschirm) ergab merkwürdigerweise ein Band mit zwei Maxima: 494, **515**, **544**, 560.

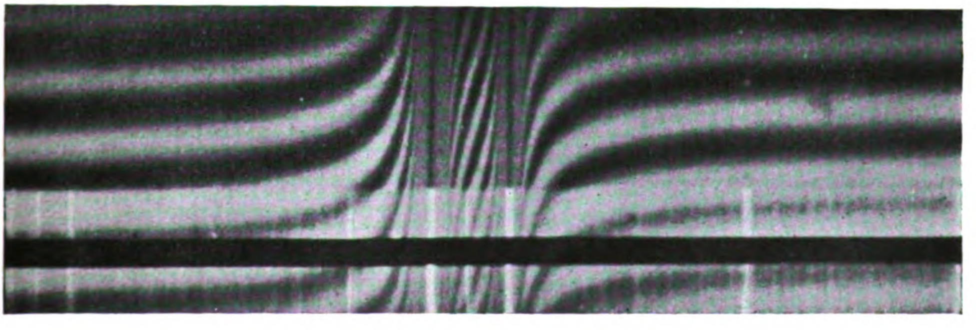
Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



Figur 1.



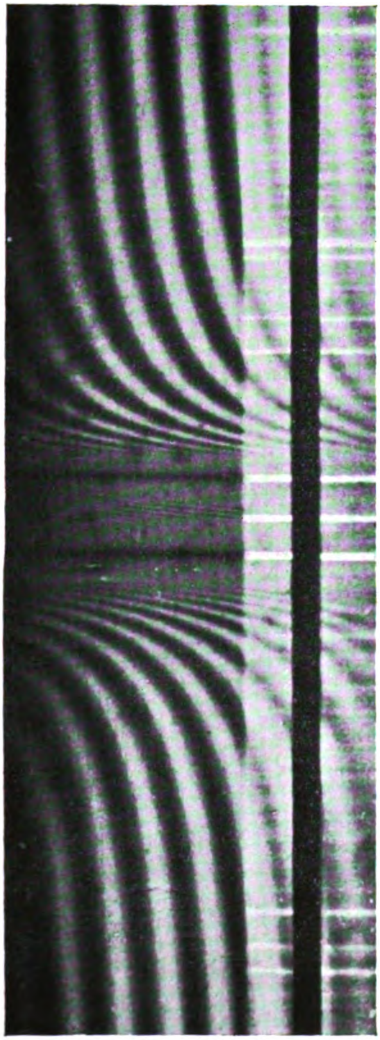
Figur 2.



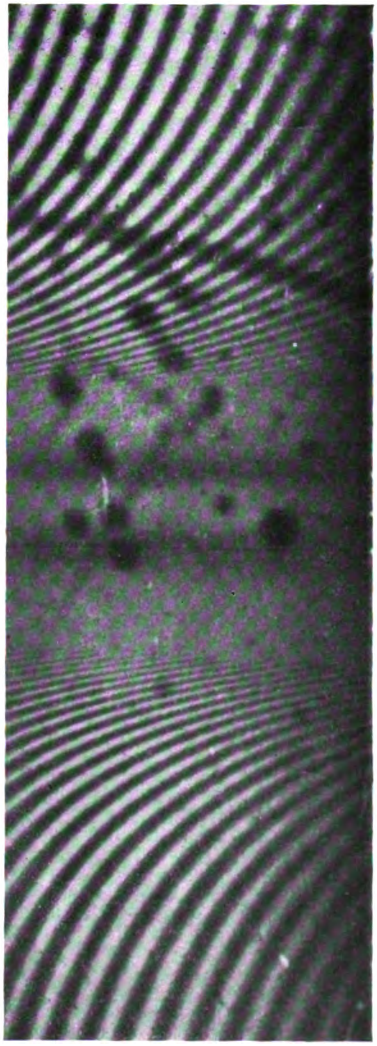
Figur 3.

D. Roschdestwensky.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Figur 4.



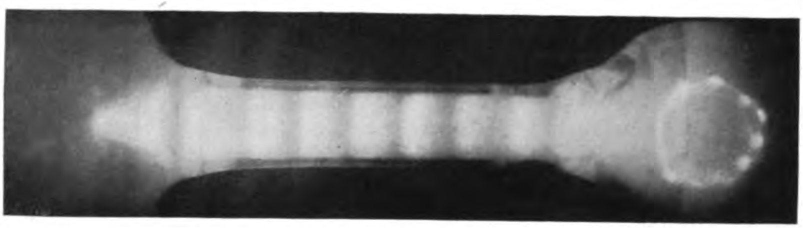
Figur 5.

D. Roschdestwensky.

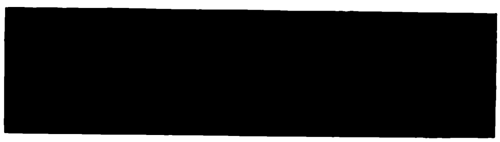
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



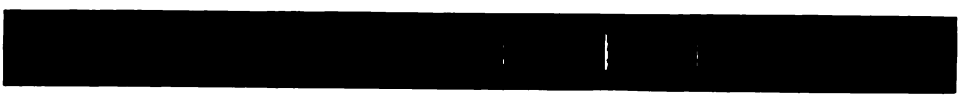
Figur 7.



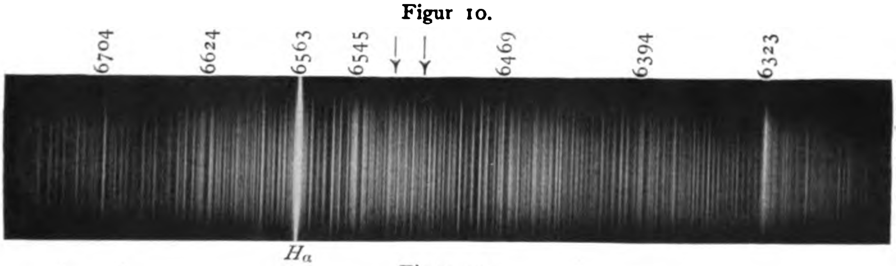
Figur 8.



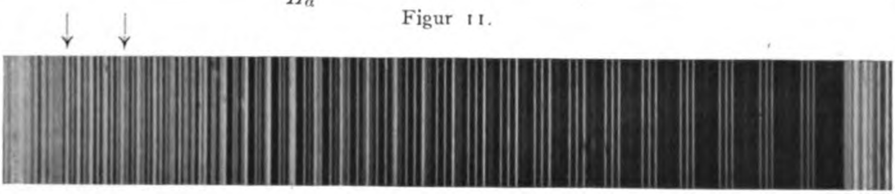
Figur 9.



Figur 10.



Figur 11.



Figur 12.



Figur 13.

Wilhelm Jungjohann. *Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.*



Benzoldampf. 10 cm Schicht. 20° C.

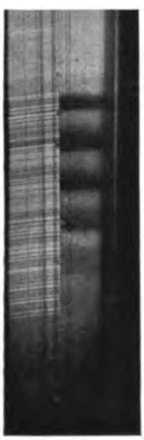
2664
2598
2549
2493
2439
2389



Flüss. Benzol pur. cap. Schicht. 43° C.

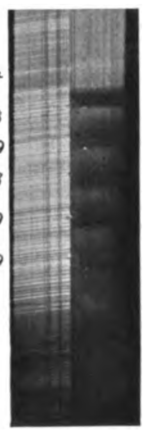


Flüss. Benzol pur. cap. Schicht. 70° C.

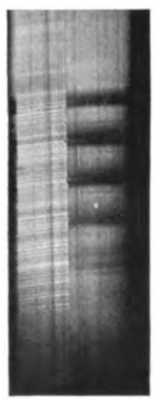


Benzollösung in Alkohol 50%. Schicht ca. 0,01 mm.

2664
2598
2549
2493
2439
2389



Benzollösung in Alkohol ca. 1/10. Schicht 1 cm.



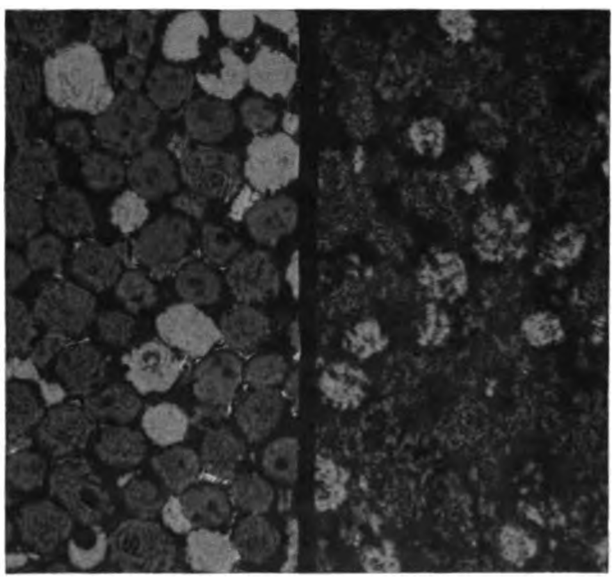
Benzol in Äther 50%. Exp. 1 h.

L. Grebe.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

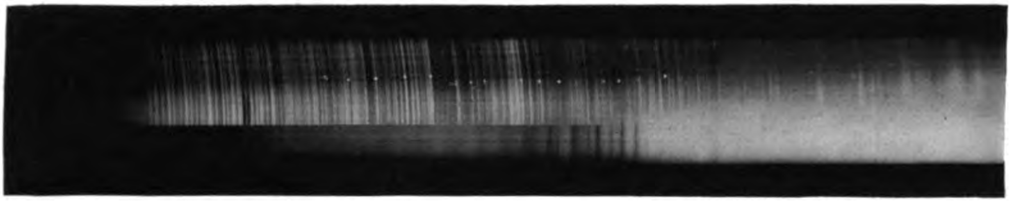
Mikrophotographie (Vergr. 335)

A des Rasters — B einer „weißen" Stelle



A. Forster.

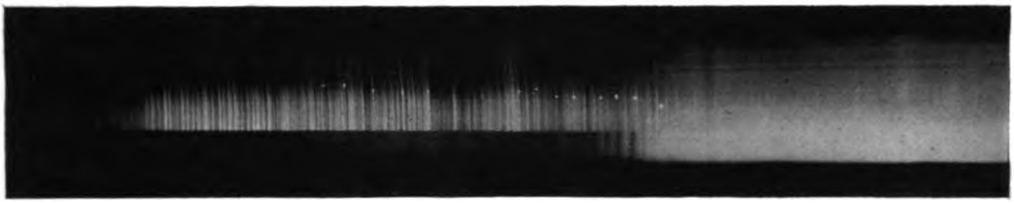
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



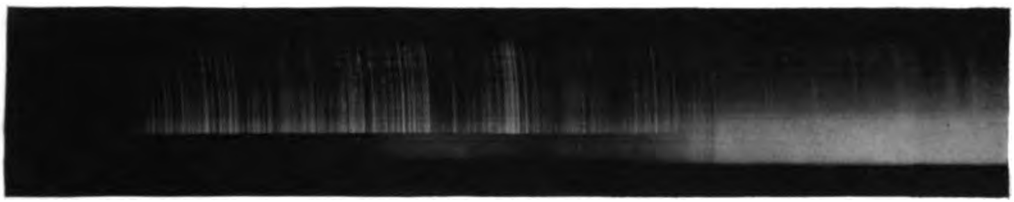
1. Anilindampf bei 45° C.



2. Anilindampf bei 50° C.



3. Anilindampf bei 60° C.



4. Anilinlösung in Alkohol (5 %).



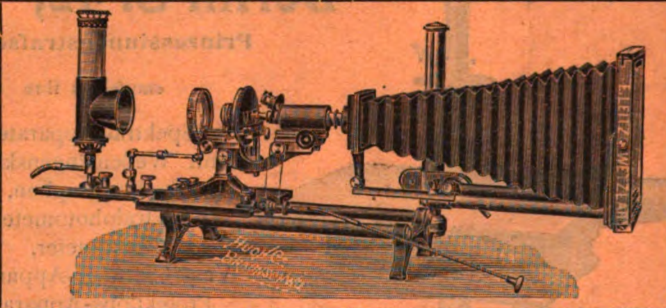
5. Anilinlösung in Alkohol (½ %).

Hermann Koch.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

E. Leitz, Wetzlar.

Berlin NW., Luisenstrasse 45. — Frankfurt a. M., Neue Mainzerstr. 24.
St. Petersburg, London, New York, Chicago.



Mikrophotographische u. Projektions-Apparate.

Objektive für Mikrophotographie und Projektion.
Symmetrische Anastigmate für alle Zwecke der Photographie.

Mikroskope, Mikrotome, Prismen-Feldstecher.

Spezial-Kataloge W auf Verlangen gratis.

Leipziger Glasinstrumentenfabrik Robert Goetze

Telefon 8696 **Leipzig** Härtelstrasse 4

Eigene Filiale in Halle a. d. Saale, Bergstrasse 6

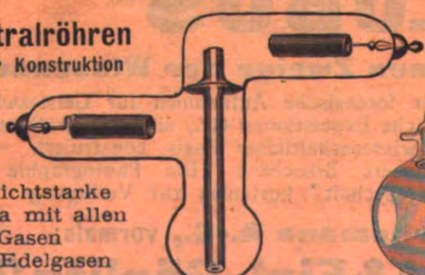
Glastechnisch - mechanische Werkstätten

für physico - chemische Apparate.

Spezialitäten:

Apparate nach Beckmann und Ostwald - Luther
Normalthermometer — Araeometer — Messgeräte
Elektrische Vakuumröhren

Spektralröhren
eigener Konstruktion



für lichtstarke
Spectra mit allen
Gasen
und Edelgasen

Neue Anodenstrahlröhren
nach Gehrcke-Reichenheim



Man verlange Liste F2.

Metzger & Wittig, Leipzig.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

BAND X.

Mit dreizehn Tafeln.

Leipzig, 1912.
Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt des X. Bandes.

(August 1911—März 1912.)

Originalarbeiten.

Bücherbesprechungen.

Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch * bezeichnet.

X. Band. Ausgegeben im August 1911. Heft 1.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit zwei Tafeln.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—
nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.
Inserat-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Referate.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band. 1911. Heft 1.

Zur Einteilung der photochemischen Reaktionen.

Von

Fritz Weigert.

Man kann die photochemischen Reaktionen von zwei Gesichtspunkten aus einteilen: chemisch und energetisch. Die erste Methode ist eine äußerliche, sie sieht von der eigentlichen Ursache der beobachteten chemischen Veränderungen, von der Lichtstrahlung ab und betrachtet nur die chemischen Beziehungen der Ausgangs- und Endprodukte zueinander. Sämtliche Reaktionsgruppen der Chemie lassen sich aber auch zur Einteilung photochemischer Reaktionen verwenden und man spricht demnach u. a. von photochemischen Oxydationen, Reduktionen, Chlorierungen, allotropen Umwandlungen der Elemente, von Isomerisationen, Polymerisationen, Synthesen, Spaltungen und Zersetzungen. Die Einteilung nach einem derartigen Prinzip ist einfach durchzuführen, da sie sich bei Kenntnis der chemischen Prozesse bei der betrachteten Lichtreaktion von selbst ergibt. So kommt es, daß bei den meisten Zusammenstellungen über photochemische Reaktionen eine derartige rein chemische Einteilung gegeben wurde. Eine solche ist offenbar für den präparativen Chemiker von Interesse, dem Photochemiker sagt sie aber fast gar nichts.

Für die nähere Erforschung der Beziehungen, welche zwischen der Lichtstrahlung und ihrer chemischen Wirkung bestehen, muß die chemische Reaktion energetisch untersucht werden und quantitativ mit der eingestrahlten Lichtenergie verglichen werden. Schon Helmholtz[1]) hat von diesem Gesichtspunkt aus die durch Licht hervorgerufenen chemischen Vorgänge unterschieden als solche, in denen das Licht „nur den Anstoß zum Ablauf der chemischen Reaktion gibt, in denen es also ähnlich den Katalysatoren wirkt“ und als solche, in denen es „der chemischen Verwandt-

schaft entgegenwirkt", wodurch ein Teil der eingestrahlten Lichtenergie in Form von chemischer Energie aufgespeichert wird. Von Warburg[2]) wurden von demselben Standpunkt aus die photochemischen Reaktionen eingeteilt in Reaktionen erster Art, welche im Sinn der chemischen Kräfte verlaufen, und in Reaktionen zweiter Art, welche sich in entgegengesetzter Richtung abspielen. Bei dieser Einteilungsart sind Anfangs- und Endzustand des betrachteten lichtempfindlichen Systems energetisch miteinander in Beziehung gebracht. Über die Art der chemischen Lichtwirkung wird dadurch nur ausgesagt, daß bei den Reaktionen zweiter Art, bei denen die freie Energie des Systems wächst, dieser Zuwachs durch Umwandlung aus dem Licht stammen muß. Bei den Reaktionen erster Art nimmt die freie Energie ab und ist teilweise zur Arbeitsleistung nutzbar zu machen. Dieser Arbeitsgewinn stammt aber nicht aus dem Licht, dessen Wirkung lediglich darin besteht, den Ablauf des Prozesses zu beschleunigen.

Im folgenden sollen diese beiden verschiedenen Arten von chemischen Lichtwirkungen als arbeitsspeichernde und arbeitsleistende photochemische Reaktionen bezeichnet werden, wodurch die energetischen Beziehungen des chemischen Systems vor und nach der Bestrahlung am kürzesten dargestellt zu sein scheinen. Es ist dies gleichbedeutend mit einer Verringerung und Vergrößerung der Entropie des mit Ausschluß der Lichtquelle betrachteten Systems.

Besonders durch das in den letzten Jahren angesammelte experimentelle Material wird es immer deutlicher, daß die photochemischen Reaktionen bei weitem komplizierter verlaufen, als es nach ihrem chemischen Verlauf den Anschein hat. Zunächst ist schon von mehreren Seiten darauf hingewiesen worden, daß in jedem Fall ein Teil der eingestrahlten Lichtenergie chemisch umgewandelt wird.[3]) Selbst zur Veränderung der Geschwindigkeit eines sich auch im Dunkeln abspielenden Prozesses durch Bestrahlung ist ein gewisser Energiebetrag nötig, der aus dem Licht stammen muß. Die Lichtwirkung ist also primär immer mit einer Umwandlung von Licht in chemische Energie verbunden und die sich daran anschließenden rein chemischen Prozesse, die einzigen, die wir wirklich beobachten und quantitativ verfolgen können, sind chemisch und kinetisch häufig von größtem Interesse, photochemisch kommen sie aber nicht mehr in Betracht. Streng genommen müßte demnach aus jedem zu untersuchenden photochemischen Prozeß der eigentliche Teilvorgang,

der durch das Licht hervorgerufen ist, isoliert werden und aus den hierbei beobachteten typischen Eigenschaften ein Einteilungsprinzip geschaffen werden.

Nun ist es noch in keinem Fall gelungen, diesen wichtigsten Teil des Reaktionsmechanismus einer photochemischen Reaktion mit Sicherheit festzustellen, so daß es vorläufig noch praktisch zu sein scheint, ein Einteilungsprinzip bei der Systematik der Lichtreaktionen zugrunde zu legen, welches die direkt beobachteten Veränderungen des Systems berücksichtigt. Hierbei ist jedoch stets die stillschweigende Voraussetzung zu machen, daß wir niemals einen einfachen Vorgang vor uns haben, sondern stets einen häufig sehr komplexen Reaktionsmechanismus, der aus mehreren neben und nacheinander sich abspielenden Teilvorgängen zusammengesetzt ist.

Ob man nun die Einteilung, die natürlich wie jede Systematik im wesentlichen einen didaktischen Wert hat, vom chemischen oder energetischen Standpunkt aus durchführt, hängt nur von dem Interessenkreis des Lesers ab. Beide Gesichtspunkte gleichzeitig angewendet, scheinen die Darstellung des Stoffes zu verwirren, wofür sich eine Anzahl Beispiele anführen lassen.

Betrachtet man die durch das Licht bewirkten allotropen Umwandlungen der Elemente, so gehört die Ozonisierung des Sauerstoffs[4]) und die Umwandlung des monoklinen Schwefels in die schwerlösliche Form[5]) zu den photochemischen Reaktionen, die den chemischen Kräften entgegen verlaufen, während die Bildung des roten Phosphors aus weißem und des schwarzen Arsens durch Licht im Sinn der chemischen Kräfte stattfindet. Die Polymerisation des Styrols ist eine arbeitsleistende photochemische Reaktion,[6]) die Polymerisation des Anthrazens dagegen eine arbeitsspeichernde.[7]) Die durch Licht beschleunigte Spaltung des Phosgens bei hohen Temperaturen ist eine katalytische Lichtreaktion,[8]) während dieselbe Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufspeicherung von Energie verläuft.[9])

Das letzte scheinbar paradoxe Beispiel ist einfach durch eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes mit der Temperatur zu erklären und ebenso wie in der reinen Chemie die Anwendung der Thermodynamik erklärend und fördernd gewirkt hat, so wird auch in der Photochemie der thermodynamische oder energetische Standpunkt einen schnelleren und sichereren Ausbau ermöglichen,

als der nur äußerlich systematisierende chemische. Er soll im folgenden näher diskutiert werden.*)

Bei Betrachtung des experimentellen Materials scheint die Helmholtzsche Einteilung unvollständig zu sein und die Warburgsche etwas zu weit gefaßt, denn es gibt eine Anzahl von photochemischen Reaktionen, die im Sinn der chemischen Kräfte also arbeitsleistend verlaufen und nicht als katalytische zu betrachten sind, andererseits unterscheiden sich diese Vorgänge von den wahren katalytischen so charakteristisch, daß eine weitere Unterteilung der photochemischen Reaktionen erster Art notwendig erscheint.

Man kann auch mit den arbeitsspeichernden Vorgängen eine Unterteilung vornehmen, wenn man berücksichtigt, daß bei derartigen Prozessen die im Licht stattgefundenen Veränderungen im Dunkeln wieder rückgängig zu machen sind. Bei der Desozonisierung des Ozons[4]) und bei der Depolymerisierung der Dianthrazens[7]) findet die Rückverwandlung chemisch auf demselben Wege statt, wie die Polymerisierung im Licht. Die Kohlensäureassimilation in den grünen Pflanzen ist aber sicher ein ganz anderer Vorgang als der entgegensetzt verlaufende Prozeß, die Verbrennung der Stärke mit Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser. Wenn man also die umkehrbaren photochemischen Reaktionen einteilt in einfache, bei denen der Reaktionsweg in beiden Fällen der gleiche und in komplexe, bei denen er verschieden ist, so ist die Grenze in manchen Fällen natürlich abhängig von der Feinheit unserer experimentellen Hilfsmittel, in anderen Fällen scheint sie aber eine absolute zu sein. Wenn man z. B. als Zwischenprodukt bei der CO_2-Assimilation Formaldehyd annimmt, das sich rein chemisch zu einem Kohlehydrat kondensiert, so ist der direkte Übergang dieser Substanz in Kohlendioxyd im Dunkeln allerdings denkbar, die rein chemische Spaltung in Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur aber nicht. Die Rückverwandlung des Systems muß natürlich von dem Zustand ausgehen, der durch die Lichtreaktion erreicht ist. Zusätze neuer Reagenzien und Konzentrationsveränderungen müssen ausgeschlossen sein.

Die photochemischen Reaktionen, die im Sinn der chemischen

*) Die im folgenden wiedergegebene Einteilung der chemischen Lichtwirkungen ist einer zusammenfassenden Darstellung zugrunde gelegt, die in kurzer Zeit in der Ahrensschen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge erscheinen wird. Dort werden eine große Anzahl von Beispielen von diesen Gesichtspunkten diskutiert werden.

Kräfte also arbeitsleistend verlaufen, sind im Dunkeln bei der gleichen Temperatur nicht umkehrbar, und wie schon vorher erwähnt worden, in allen Fällen komplex,[3]) da eine primäre Umwandlung von Lichtenergie in chemische*) stattfindet, deren Natur allerdings noch nicht direkt nachzuweisen ist. Die rein chemischen Folgereaktionen können nun entweder chemisch oder physikalisch-katalytisch mit dem primären Photoprodukt in Beziehung stehen und dies wird den charakteristischen Verlauf der Vorgänge bestimmen. Die chemisch gekoppelten Vorgänge lassen sich in ihrer einfachsten Form durch das Schema

$$A \xrightarrow{\text{Licht}} B \qquad B \xrightarrow{\text{dunkel}} C$$

darstellen, während bei den eigentlichen katalytischen Lichtreaktionen auch primär der Prozeß

$$A' \xrightarrow{\text{Licht}} B'$$

stattfindet, B' dagegen nicht chemisch in der Folgereaktion zu verschwinden braucht, sondern nur rein katalytisch irgendeine beliebige Reaktion

$$D \xrightarrow{\text{dunkel}} E$$

zu beschleunigen vermag.[10])

Quantitativ läßt sich aus dieser Unterscheidung folgern, daß bei den chemisch gekoppelten, arbeitsleistenden Prozessen ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen den Mengen des primären Produktes der Lichtwirkung mit den definitiven Endprodukten vorhanden sein muß, während dies bei den katalytischen Lichtreaktionen nicht nötig zu sein braucht. Die Mengenänderungen in der nur der Beobachtung zugänglichen rein chemischen Reaktion können in diesem letzten Fall von einer ganz anderen Größenordnung sein, wie die bei der primären Lichtwirkung verursachten Mengenänderungen,**) so daß zu diesen Klassen von Vorgängen die

*) Als eine Umwandlung von Lichtenergie ist es auch zu bezeichnen, wenn bei der Lichtabsorption die kinetische Energie der schwingenden Molekeln durch Resonanz vergrößert wird.

**) Die Natur des im Licht entstehenden Katalysators kann sehr verschieden sein. Eine Reihe von Beobachtungen sprechen dafür, daß er in manchen Fällen als heterogen anzunehmen ist.[11])

ungeheuer lichtempfindlichen Prozesse, wie sie in der Photographie nutzbar gemacht worden sind, gehören.

Man kann zur näheren Kennzeichnung des charakteristischen Unterschiedes dieser beiden Arten von arbeitsleistenden photochemischen Reaktionen am besten auf elektrochemische Analoga zurückgreifen. Die Elektrolyse bei Gegenwart eines Depolarisators ist den chemisch gekoppelten photochemischen Reaktionen zu vergleichen. Führt man z. B. einer schwefelsauren Lösung von Kaliumpermanganat zehn positive und zehn negative Ladungen zu, so spielt sich der durch die folgenden Gleichungen ausgedrückte Vorgang ab:

$$\text{I} \quad 5H_2O + 10\oplus + 10\ominus = 5H_2 + 5O.$$

$$\text{II} \quad 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Der Gesamteffekt ist eine Zersetzung des Permanganats nach der Gleichung

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O + 5O.$$

Der Vorgang verläuft im Sinn der chemischen Kräfte und die zugeführten elektrischen Ladungen haben den Prozeß verursacht. Die umgesetzte Menge steht in direkt berechenbarer Beziehung zur eingeführten Elektrizitätsmenge. Man wäre bei Kenntnis des Mechanismus einer derartigen Reaktion imstande die Gesetze der elektrolytischen Leitung, z. B. das Faradaysche Gesetz abzuleiten und ähnliche Vorgänge werden auch in den Titrationscoulometern zur Messung von Elektrizitätsmengen verwendet.

Ganz anders ist es mit den katalytisch gekoppelten elektrochemischen Reaktionen, die mit den katalytischen Lichtreaktionen zu vergleichen sind. Elektrolysiert man z. B. eine neutrale Lösung von Kaliumsulfat, die mit Rohrzucker versetzt ist, mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum an Platinelektroden, so wird der Rohrzucker im Anodenraum invertiert werden. Die durch die Elektrolyse in größerer Konzentration anwesenden Wasserstoffionen wirken als Katalysator. Wenn man den Verlauf des Prozesses während des Stromdurchgangs polarimetrisch verfolgt und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k berechnet, so beobachtet man, daß sie nach dem Stromschluß langsam anwächst (die Wasserstoffionenkonzentration im Anodenraum wächst allmählich), dann bleibt k konstant (durch Vereinigung mit den Hydroxylionen des Kathoden-

raumes bleibt die H-Ionenkonzentration stationär) und nach Unterbrechung des Stromes nimmt die Konstante allmählich ab (durch Diffusion durch das Diaphragma wird die Lösung wieder neutral).

Wenn man die Aufgabe hätte, aus einem derartig elektrochemischen Vorgang die Gesetze der elektrolytischen Stromleitung abzuleiten, so könnte man nur die Beziehung aufstellen, daß die Geschwindigkeitskonstante proportional der Stromintensität ist, da die stationäre H-Ionenkonzentration im wesentlichen unter gleichbleibenden experimentellen Bedingungen der Stromstärke proportional ist, das Faradaysche Gesetz wäre aber nicht experimentell zu bestätigen. Denn die stationäre Konzentration der Wasserstoffionen steht auch bei konstanter Stromstärke mit vielen zufälligen experimentellen Umständen: mit der Stromdichte, dem Volum des Anoden- und Kathodenraums, der Oberfläche des Diaphragmas, den zufälligen Konvektionsströmungen usw. in Zusammenhang, und die katalytische Wirkung auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers hängt noch von einer Anzahl weiterer Bedingungen, von Zusätzen, von der Temperatur usw. ab. Im Gegensatz zu der elektrochemischen Zersetzung des Kaliumpermanganats sind daher diese elektrokatalytischen Vorgänge schwer quantitativ zu reproduzieren und zeitlich fällt der beobachtete chemische Prozeß nicht mit dem Schließen und Öffnen des Stromes zusammen. Es findet eine Induktions- und eine Deduktionsperiode oder Nachwirkung statt.

Der beschriebene quantitative Verlauf einer derartig elektrokatalytischen Reaktion ist nun genau derselbe wie bei einer katalytischen Lichtreaktion. Der Reaktionsverlauf ist proportional der absorbierten Lichtmenge, aber die Resultate sind quantitativ nur schwer zu reproduzieren, die absolute Geschwindigkeit ist bei gleicher Lichtintensität von den verschiedensten Faktoren, z. B. geringfügigen Verunreinigungen abhängig. Die konstante photochemische Reaktionsgeschwindigkeit setzt nicht exakt mit dem Beginn der Belichtung ein, sondern ist erst nach einer mehr oder weniger langen Induktionsperiode zu beobachten. Nach dem Verdunkeln findet in vielen Fällen eine deutliche Nachwirkung statt. Wie in dem elektrochemischen Beispiel der Nichtelektrolyt Rohrzucker durch Vermittlung des Elektolyten Kaliumsulfat durch Zuführung elektrischer Energie in Reaktion tritt, so sind auch auf photochemischem Wege nicht lichtempfindliche von selbst verlaufende Vorgänge bei Gegenwart irgendeiner lichtempfindlichen Substanz durch Bestrahlung zu beschleunigen. Man nennt derartige Substanzen

optische Sensibilisatoren.*) Wenn eine photochemische Reaktion die hier beschriebenen Eigenschaften hat, so ist sie als eine katalytische zu behandeln. Es sind die am weitesten verbreiteten Lichtreaktionen, denn theoretisch ist es möglich, jede von selbst verlaufende Reaktion, wenn sie noch nicht an und für sich lichtempfindlich ist, durch Zusatz optischer Sensibilisatoren lichtempfindlich zu machen. In allen diesen Fällen verläuft der Vorgang chemisch zu denselben Endprodukten, wie im Dunkeln.

Wenn auch die hier erwähnten Eigenschaften einer photochemischen Reaktion als Kriterien für einen lichtkatalytischen Prozeß gelten können, so ist der umgekehrte Schluß, daß jeder derartige Vorgang diese Eigentümlichkeiten haben muß, nicht zulässig. Wenn z. B. der photochemisch gebildete Katalysator in der Reaktion selbst verschwindet, wie es bei den meisten Chlorreaktionen der Fall ist, so kann die Nachwirkung so geringfügig sein, daß sie nur durch die feinsten experimentellen Mittel nachzuweisen ist. Ein derartiges Beispiel liegt bei der Chlorknallgasvereinigung[12]) vor.

Auch den quantitativen Verlauf einer derartigen Lichtreaktion kann man sich an einem elektrochemischen Anologon deutlich machen. Es werde dieselbe Anordnung wie bei der Zuckerinversion verwendet, nur sei diesmal der Kathodenraum mit Äthylacetat versetzt, das durch die kathodisch angereicherten Hydroxylionen verseift wird. Diese werden jedoch schnell durch die bei der Verseifung entstehende Essigsäure fortgeschafft und sofort nach dem Öffnen des Elektrolisierstromes hört daher die Wirkung auf. Derselbe Effekt ist auch bei der elektrochemischen Zuckerinversion zu beobachten, wenn Kathoden- und Anodenraum nicht durch ein Diaphragma getrennt sind und der mit Rohrzucker versetzte Elektrolyt stark gerührt wird. Dann findet die Inversion nur in nächster Nähe der Anodenoberfläche statt und sofort nach Öffnung des Stromes ist die ganze Flüssigkeit wieder neutral, so daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit auf Null herabsinkt. Diesen letzten elektrochemischen Reaktionen entsprechen photokatalytische Vorgänge, bei denen der in einer arbeitsspeichernden Reaktion entstandene Katalysator sich schnell wieder in die Ausgangsstoffe zurückverwandelt,

---

*) Man könnte daher bei dem elektrochemischen Beispiel von einer elektrochemisch sensibilisierten Reaktion reden und der Elektrolyt Kaliumsulfat wäre der Sensibilisator für die elektrochemisch bewirkte Inversion des Rohrzuckers. Eine ganze Reihe von elektrochemischen Reaktionen ist offenbar auf derartige Sensibilisationen zurückzuführen und einheitlich zu behandeln.

so daß seine Konzentration im stationären Zustand nur gering ist. Die Effekte würden ähnlich sein, wenn er schnell nach der Entstehung seine katalytische Wirksamkeit wieder verliert, wie man es bei heterogenen kolloidalen Katalysatoren häufig findet.

Alle elektrokatalytischen und photokatalytischen Reaktionen haben demnach das gemeinsam, daß der Vorgang ohne elektrische Energie und ohne Licht unter denselben experimentellen Bedingungen zu denselben Endprodukten verlaufen kann, wie bei Zuführung von Energie, dabei ist es aber nicht nötig, daß die Geschwindigkeit des Dunkelprozesses auch wirklich meßbar ist, denn es sind eine große Anzahl von instabilen Zuständen bekannt, die besonders bei tiefen Temperaturen praktisch unendlich langsam dem definitiven Gleichgewicht zustreben. Nun werden gerade durch das Licht viele Vorgänge beschleunigt, welche im Dunkeln noch nicht realisiert worden sind. Die durch das Licht gebildeten Katalysatoren scheinen eben besonders wirksam zu sein, was offenbar mit ihrer dauernden Neubildung zusammenhängt.

Es soll hier mit einigen Worten auf eine vor kurzem von Benrath[13]) vorgeschlagene Unterscheidung photochemischer Reaktionen hingewiesen werden, nach welcher reine Lichtreaktionen solche sind, die im Dunkeln unter gleichen Bedingungen nicht verlaufen, während katalytische*) auch im Dunkeln vor sich gehen. Geht eine katalytische Lichtreaktion unter dem Einfluß der Reaktionsprodukte in eine reine über, so hat man eine kombinierte Lichtreaktion vor sich. Die reinen Lichtreaktionen sollen proportional der aufgenommenen Lichtenergiemenge verlaufen. Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, können katalytische Lichtreaktionen alle charakteristischen Eigenschaften der „reinen" zeigen und eine Anzahl der dafür geltenden Gesetzmäßigkeiten sind gerade bei den katalytischen Lichtreaktionen aufgefunden worden. Es soll nur auf die quantitative Untersuchung der Chlorknallgasvereinigung,[14]) an die Ozonzersetzung bei Gegenwart von Chlor[15]) und an die Oxydation des Chinins durch Chromsäure[16]) erinnert werden. Auch das von Benrath untersuchte Beispiel der Reduktion des Ferrichlorids durch organische Oxykörper gehört zu den katalytischen Lichtreaktionen, denn wie die neueren Untersuchungen von Winther,[17])

*) Benrath sagt in seiner Abhandlung, der Nachweis, daß bei einer katalytischen Lichtreaktion das Gleichgewicht nicht verschoben wird, sei nech nicht erbracht. Diese Tatsache wurde jedoch von mir[8]) bei der Untersuchung der Phosgenreaktion festgestellt.

Neuberg[18]) u. a. zeigen, ist gerade das Ferriion ein typischer optischer Sensibilisator, wird also im Licht zu einem Katalysator.

Die einzig charakteristische Eigenschaft aller katalytischen Lichtreaktionen ist schon durch ihren Namen angegeben, und zwar ist es die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in keinem einfachen Verhältnis zur Menge des Katalysators und daher auch energetisch in keiner einfachen Beziehung zur eingestrahlten Lichtmenge steht. Trotz ihrer Häufigkeit sind daher leider diese Vorgänge nicht zur Aufklärung des wichtigsten photochemischen Problems, des Mechanismus der Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie zu verwenden.

Anders ist es bei den chemisch gekoppelten Lichtreaktionen, wo alle Folgereaktionen stöchiometrisch miteinander verbunden sind. Wenn man den Mechanismus des einen eigentlich photochemischen Teilvorganges (A ⟶ B) kennt, bei dem vorübergehend die Energie des Systems wächst, kann man die quantitativen photochemischen Gesetze aus ihnen ebenso sicher ableiten, wie aus den umkehrbaren arbeitsspeichernden photochemischen Reaktionen, die hierzu ganz besonders geeignet sind, wie schon mehrfach hervorgehoben ist. Leider ist jedoch die Zerlegung noch in keinem Fall mit Sicherheit gelungen. Man kann nur sagen, daß ein derartiger chemischer Prozeß, trotzdem er sich unter Abnahme der freien Energie abspielt, doch im Dunkeln unter denselben Bedingungen nicht auf dem gleichen Wege verläuft, da ein wichtiger Teilvorgang nicht ohne Energiezufuhr von außen stattfinden kann. Hierzu gehören demnach die spezifischen Lichtreaktionen, die im Licht zu anderen Endprodukten führen als im Dunkeln und die besonders in der organischen Chemie durch die Untersuchungen von Ciamician und Silber[19]) in großer Zahl bekannt geworden sind.

Diese lichtempfindlichen Prozesse können als arbeitsspeichernde photochemische Vorgänge aufgefaßt werden, die durch chemische Sensibilisatoren beschleunigt werden. Ein chemischer Sensibilisator hat nämlich die Eigenschaft, chemisch das primäre Produkt der Lichtwirkung fortzuschaffen (B ⟶ C), wie es bei dem S. 6 gegebenen elektrochemischen Beispiel das Permanganat als Depolarisator mit dem entladenen Wasserstoffion tut.

Aus Analogie mit den quantitativen Verhältnissen bei der Polymerisation des Anthrazens läßt sich dann schließen, daß dadurch die Nachlieferung des photochemischen Reaktionsproduktes be-

schleunigt wird.[20]) Dadurch wird auch die Geschwindigkeit des beobachteten Gesamtverlaufes vergrößert.

Die verschiedenen Arten von photochemischen Reaktionen können häufig nebeneinander verlaufen, so daß die Verhältnisse sehr kompliziert werden. So ist z. B. die photochemische Zersetzung des Bromsilbers unter Freiwerden von Brom ein arbeitsspeichernder Prozeß. Er verläuft jedoch sehr langsam und wäre für photographische Zwecke nicht zu verwenden. Bei der Belichtung einer Bromsilbergelatineemulsion dagegen wird das Halogen nicht frei, sondern sofort von der Gelatine aufgenommen, der Vorgang ist chemisch sensibilisiert und stark beschleunigt. Der Gesamtprozeß ist demnach ein arbeitsleistender (denn die freie Energie des Systems nimmt ab) chemisch gekoppelter Vorgang. Durch das Licht wird das Bromsilber in die Substanz des latenten Bildes verwandelt, welche auch nach dem Aufhören der Belichtung imstande ist, die Reduktion des unveränderten Bromsilbers im Entwickler katalytisch zu beschleunigen. Die Belichtung und Entwicklung des Bromsilbers zu metallischem Silber gemeinsam betrachtet, stellt demnach eine typische katalytische Lichtreaktion dar, denn es ist eine lange Nachwirkung zu beobachten und die abgeschiedene Silbermenge ist von einer ganz anderen Größenordnung, als die Menge der Substanz des latenten Bildes. Es ist möglich eine Bromsilbergelatineplatte durch Farbstoffzusätze für Spektralgebiete, welche vom AgBr selbst weniger absorbiert werden, optisch zu sensibilisieren. Diese optische Sensibilisation scheint jedoch im wesentlichen eine chemische zu sein, denn ein lichtempfindlicher Farbstoff wird in dem von ihm absorbierten Spektralgebiet ein besseres Reduktionsmittel*) und ist daher imstande, eine Verminderung der Bromkonzentration zu be-

*) Auf die häufig zu konstatierende Tatsache, daß bei photochemischen Oxydationen nicht die Oxydationsfähigkeit des Sauerstoffs durch Licht vergrößert wird, sondern, daß der zu oxydierende Stoff der eigentlich lichtempfindliche ist, wies ich schon in der erwähnten binnen kurzem erscheinenden Monographie hin. Im 7. Heft dieser Zeitschrift (9. 229. 1911) hat Winther dieselbe Erscheinung betont. Er hält sogar unter der Annahme, daß primär bei der Bestrahlung Elektronen abgespalten werden, bei jeder katalytischen photochemischen Reaktion die Oxydation eines lichtempfindlichen Reduktionsmittels für den zuerst stattfindenden chemischen Vorgang. So nimmt er auch bei der von mir untersuchten Zersetzung des Ozons durch sichtbares Licht bei Gegenwart von Chlor[15]) primär die Bildung einer Chlorsauerstoffverbindung an, die sekundär unter Spaltung in Chlor und Sauerstoff zerfällt. Ich habe selbst diese Annahme diskutiert, sie jedoch zugunsten der von mir eingeführten Hypothese der Reaktionskerne verlassen. Schlagend wird jedoch die Allgemein-

wirken, so daß in den Absorptionsgebieten des Farbstoffes die sonst langsame Bildung der Substanz des latenten Bildes beschleunigt wird.

Wie aus diesem Beispiel zu ersehen ist, ist es eine schwierige und häufig langwierige Aufgabe, die Natur einer photochemischen Reaktion festzustellen, weil in den meisten Fällen verschiedene chemische Vorgänge einander superponieren. Es ist deshalb wichtig, das Problem so einfach wie möglich zu halten, dann ergeben sich die Kriterien für die verschiedenen Arten von Lichtreaktionen aus den hier durchgeführten Betrachtungen. Falls in der beobachteten Gesamtreaktion nicht nur ein eigentlich photochemischer Teilvorgang, sondern mehrere gleichzeitig vorhanden sind, können ganz unerwartete Beziehungen zutage treten, die jedoch bei der experimentell wohl möglichen Trennung von verschiedenen Lichtreaktionen verschwinden werden. Hierzu gehört die scheinbare Unveränderlichkeit des photochemischen Gleichgewichts zwischen Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Schwefeltrioxyd mit der Temperatur, die von Coehn aufgefunden worden ist.[21]) Beide Reaktionen, sowohl die Spaltung des Schwefeltrioxyds, als die Oxydation der schwefligen Säure sind lichtempfindlich und haben wie alle photochemischen Reaktionen einen ähnlichen Temperaturkoeffizienten,[22]) so daß der stationäre Zustand annähernd unveränderlich sein wird.*)

---

gültigkeit der Wintherschen Theorie durch meine Versuche mit Kohlenoxychlorid entkräftet,[8]) in denen ich zeigen konnte, daß nicht nur die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor, sondern bei höherer Temperatur auch die Dissoziation des Phosgens durch Licht beschleunigt wird. Zwar kann der erste Prozeß als Oxydations-Reduktionsvorgang gedeutet werden, beim zweiten ist dies aber nicht möglich. Gerade diese Erscheinung führte mich zu meinem Versuch der Deutung des Reaktionsmechanismus der katalytischen Lichtreaktionen durch primär gebildete Photokatalysatoren (die ich als heterogen annahm) und auf den ich in dem oben erwähnten Einteilungssystem Bezug nahm.

*) Durch die Untersuchung einer Reihe von Gasgleichgewichten im ultravioletten Licht kommt Coehn (Eders Jahrbuch 1910, 129) zu dem Schluß, daß photochemische und thermische Gleichgewichte nicht prinzipiell voneinander verschieden sind. Ohne hier näher auf die Betrachtungen einzugehen, welche dazu geführt haben, ein „photochemisches Gleichgewicht" als einen stationären Zustand aufzufassen, der nur unter dauernder Vernutzung von Lichtenergie aufrecht erhalten wird (vgl. dazu Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie 53. 303. 1905; Luther, Zeitschrift f. Elektrochemie 8. 451. 1908), soll hier nur kurz der Auffassung entgegengetreten werden, daß thermische Gleichgewichte ebenso zu betrachten sind. Coehn sagt: „Ist die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher ein Wärmegleichgewicht einer Änderung der Temperatur folgt, sehr groß, so bedarf es zur Aufrechterhaltung des

Weiter ist bei der experimentellen Behandlung einer Lichtreaktion zu beachten, daß eine arbeitsspeichernde Reaktion durch einen chemischen Sensibilisator oder einfach durch Auskristallisieren oder Verdampfen des Reaktionsproduktes in einen arbeitsleistenden Prozeß übergehen kann. Es folgt hieraus direkt, daß man, wenn der Zweck des photochemischen Vorganges wirklich eine Nutzbarmachung der Lichtenergie ist. alle chemischen Sensibilisatoren und anderen Katalysatoren vermeiden muß, da ein jeder von selbst verlaufende chemische Prozeß einen Verlust der aufgespeicherten Lichtenergie mit sich bringt. Ein solcher Aufspeicherungsprozeß von Lichtenergie ist demnach nicht zu beschleunigen. Anders ist es, wenn das Produkt des arbeitsspeichernden Vorganges direkt oder indirekt von präparativem Interesse ist, wie es bei den meisten bis jetzt untersuchten photochemischen Reaktionen der Fall ist. Dann ist natürlich eine Beschleunigung durch Sensibilisatoren und Katalysatoren möglich und berechtigt.

In dem folgenden Schema sind die hier besprochenen verschiedenen Arten von Lichtreaktionen am Kopf der Kolumnen angegeben. Darunter sind eine Anzahl häufig bei photochemischen Reaktionen beobachteter Erscheinungen eingetragen, welche den Typus, zu welchen der betrachtete Fall gehört, mehr oder weniger sicher erkennen lassen. Die unter 1—5 angegebenen Tatsachen lassen allerdings noch keine Entscheidung zu, da sie bei allen Arten von Lichtreaktionen beobachtet werden können, während 6—10 und 2a—10a schon eine feinere Differenzierung erlauben.

Wenn man sich versichert hat, daß die zu untersuchende photochemische Reaktion chemisch und photochemisch einfach ist, erlauben die hier angeführten qualitativen und halb-quantitativen Beobachtungen schon eine Orientierung, ob der Fall zur weiteren quantitativen Untersuchung geeignet ist, welche stets mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft sein wird, aber zum Auf-

bei höherer Temperatur eingetretenen Zustandes andauernder Wärmezufuhr; wir haben einen stationären Zustand." Dies trifft nur dann zu, wenn die Wärmeisolierung des betrachteten Systems gegen die kältere Außenwelt nicht vollkommen ist, dann ist allerdings eine dauernde Wärmezufuhr zur Erhaltung der Temperatur nötig. Für theoretische thermodynamische Erörterungen ist es aber gebräuchlich, einen absoluten Wärmeschutz anzunehmen und deshalb schlägt Luther auch ein „ideales Dewargefäß" zur Isolierung von der Außenwelt vor. Dann bleibt die Temperatur (wie hoch sie auch sein möge) konstant und das thermodynamische Dunkelgleichgewicht bleibt im Gegensatz zum photochemischen stationären Zustand ohne dauernde Wärmezufuhr in Ewigkeit unverändert.

finden der Gesetze, welche die chemischen Wirkungen des Lichtes beherrschen, nicht entbehrt werden kann.

Chemische Lichtwirkungen.

<table>
<tr><th colspan="2">Arbeitsspeichernde Reaktionen</th><th colspan="3">Arbeitsleistende photochemische Reaktionen.</th></tr>
<tr><th rowspan="2">Einfache</th><th rowspan="2">Komplexe</th><th rowspan="2">Chemisch gekoppelte Reaktionen</th><th colspan="2">Katalytische Lichtreaktionen</th></tr>
<tr><th>Der Katalysator verschwindet bei der Reaktion od. verliert seine Wirksamkeit</th><th>Der Katalysator verschwindet nicht</th></tr>
<tr><td colspan="5">1. Es findet eine chemische Reaktion im Licht statt. — 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist mit der von der lichtempfindlichen Substanz absorbierten Lichtmenge symbat. — 3. Der Reaktionsverlauf fällt zeitlich mit der Dauer der Lichtwirkung zusammen. — 4. Es findet keine Nachwirkung statt. — 5. Der Vorgang ist wenig lichtempfindlich.</td></tr>
<tr><td colspan="2">6. Das Endsystem hat einen größeren Energieinhalt als das Ausgangssystem (die Entropie nimmt ab).
7. Die Lichtreaktion ist nicht durch Katalysatoren und Sensibilisatoren zu beschleunigen.
8. Die Lichtreaktion ist im Dunkeln vollständig und beliebig oft umzukehren (wahre umkehrbare Reaktion).</td><td colspan="3" rowspan="2">6a. Das Endsystem hat einen geringeren Energieinhalt, als das Ausgangssystem (Entropie nimmt zu).
7a. Der Vorgang kann durch Katalysatoren und Sensibilisatoren beschleunigt und durch Zusätze verzögert werden.
8a. Die Lichtreaktion ist nur in bezug auf einen Teilvorgang und nicht beliebig oft umkehrbar (scheinbar umkehrbare Reaktion [28]).
5a. Sehr geringe Lichtmengen können bedeutende chemische Wirkungen hervorrufen (die Reaktion ist sehr lichtempfindlich).</td></tr>
<tr><td>9. Die Rückverwandlung im Dunkeln findet auf demselben Wege statt, wie die Lichtreaktion.</td><td>9a. Die Rückverwandlung im Dunkeln findet auf einem anderen Wege statt, wie die Lichtreaktion.</td></tr>
<tr><td colspan="3"></td><td colspan="2">4a. Es sind deutliche photochemische Nachwirkungen zu beobachten.</td></tr>
<tr><td colspan="3">10. Der Vorgang verläuft im Dunkeln unter denselben experimentellen Bedingungen nicht auf demselben Wege und zu den gleichen Endprodukten, wie im Licht.</td><td colspan="2">10a. Der Vorgang kann im Dunkeln ebenso verlaufen, wie im Licht. — 2a u. 3a. Die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von Lichtmenge und Belichtungsdauer ist anders, als unter 2 und 3 angegeben.</td></tr>
</table>

Literatur.

1) Helmholtz, Erhaltung der Kraft. 1847. 25.

2) Warburg, Ber. d. deutsch. phys. Ges. **5.** 753. 1907.

3) Ostwald, Allgem. Chemie. **II.** 1. 1087. — Weigert, Diese Zeitschr. **7.** 273. 1909.

4) Regener, Ann. d. Physik. **20.** 1033. 1906.

5) Wigand, Ann. d. Physik. **29.** 32. 1909.

6) Stobbe u. Posnjak. Liebigs Annalen. **371.** 259. 1910.

7) Luther u. Weigert, Sitzungsber. d. K. Preuß. Ak. d. Wiss. **1904.** 828; Zeitschr. f. phys. Ch. **51.** 257; **53.** 385. 1905.

8) Weigert, Ann. d. Physik. **24.** 55. 1907.

9) Coehn u. Becker, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43.** 130. 1910.

10) Weigert, Ann. d. Physik. **24.** 243. 1907.

11) Weigert, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43.** 951. 1910.

12) Mellor, Proc. chem. Soc. **20.** 140, 196. 1904.

13) Benrath, Zeitschr. f. physik. Chemie. **74.** 115. 1910.

14) Bunsen u. Roscoe, Photochem. Untersuchungen, Ostwalds Klassiker Nr. 34.

15) Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie. **14.** 592. 1908.

16) Luther u. Forbes, Journ. Ann. chem. Soc. **31.** 770. 1909.

17) Winther, Diese Zeitschr. **7.** 409. 1909; **8.** 197. 1910; **9.** 212. 1911.

18) Neuberg, Biochem. Zeitschrift. **27.** 271. 1910.

19) Ciamician u. Silber, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36.** 1582. 1903; **40.** 2415. 1907 etc.

20) Weigert, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32.** 852. 1909.

21) Coehn u. Becker, Zeitschr. f. phys. Chemie. **70.** 88. 1910.

22) Goldberg, Diese Zeitschrift. **4.** 103. 1906.

23) Luther u. Plotnikow, Zeitschr. f. phys. Chem. **61.** 513. 1908.

Chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingegangen am 23. April 1911.)

Das Bandenspektrum des Bleies.

Von

Hermann Lamprecht.

Mit 2 Tafeln.

Die in der Literatur vorliegenden Untersuchungen über das Spektrum des Bleies sind, verglichen mit den Arbeiten über die Spektra anderer Elemente, wenig zahlreich und wenig ins einzelne gehend.

Zuerst hat sich wohl A. Mitscherlich (1864) in seiner bekannten Arbeit mit dem Bleispektrum beschäftigt. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen erhält er drei verschiedene Spektra. Das reine Metallspektrum, ein Linienspektrum, tritt auf, wenn er den Induktionsfunken zwischen Flüssigkeitselektroden überspringen läßt. Ein Bandenspektrum, das Verbindungsspektrum des Bleioxyds, zeigen durchweg die in der Sauerstoff-Wasserstoffflamme verflüchtigten Beiverbindungen. Ein anderes „unklares" Bandenspektrum, das er dem Bleichlorid zuschreibt, beobachtet er, wenn er Bleiderivate in die Chlor-Wasserstoffflamme einführt. Zeichnungen, die er seinen Angaben beifügt, charakterisieren das Aussehen der drei Spektren.

E. Diacon (1865) findet ebenfalls einen Unterschied zwischen dem in der Chlorwasserstoffflamme und dem in der Leuchtgasflamme erhaltenen Bleispektrum.

J. Plücker und S. W. Hittorf (1865) liefern den Nachweis, daß eine ganze Reihe von Elementen mehrere voneinander vollständig verschiedene Spektra haben. Für Blei erhalten sie ein aus breiten Banden bestehendes Spektrum „erster Ordnung" durch Einführung von Bleihalogen oder Bleioxyd in die Bunsen- oder Wasserstoff-Sauerstoffflamme. Das aus Linien bestehende Spektrum „zweiter Ordnung" beobachten sie bei der Ruhmkorffentladung zwischen Elektroden aus metallischem Blei in einer Wasserstoffatmosphäre.

Ein Linienspektrum des Bleies beobachtet ebenfalls Lecoq de Boisbaudran (1873 und 1874) beim Übergang des Induktionsfunkens zwischen Bleielektroden in Luft. Er findet, daß mit fort-

schreitender Oxydation der Elektroden die Linien dieses Spektrums mehr oder weniger stark verblassen. Es tritt ein anderes Spektrum auf, das aus Banden besteht, die nach Rot abschattiert sind, und das identisch ist mit dem von ihm durch Bleioxyd in der Bunsenflamme erhaltenen Spektrum. Durch die Anwendung eines Kondensators wird die Erscheinung wieder rückgängig gemacht. Lecoq mißt zum ersten Male die beobachteten Linien, deren verschiedenes Verhalten er eingehend beschreibt, und einige der stärkeren Banden im Gelb und Grün. Soweit ich seine Messungen mit meinen vergleichen kann, dürfte die von ihm erreichte Genauigkeit $\pm$ 3 Å.-E. sein. Er gibt eine Zeichnung des Bleilinienspektrums, aber keine des Bandenspektrums, wie bei anderen Untersuchungen.

J. N. Lockyer (1873) läßt den Induktionsfunken auf die vier Bleihalogene übergehen und findet, daß die Metalllinien an Zahl, Länge und Stärke abnehmen mit wachsendem Molekulargewicht der Bleiverbindung, also ein Maß abgeben für die Dissoziierbarkeit der Verbindung. Eine Zeichnung erläutert das Verhalten der einzelnen Linien bei den Bleihaloiden.

G. Ciamician (1873) erhält das Bleispektrum im Funken einer Metallsalzlösung. Messungen unterläßt er. Eine unvollständige Zeichnung gibt die Bleioxydbanden wieder. Er faßt ziemlich willkürlich Blei als letztes Element in eine Gruppe mit Lithium, Thallium und Wismuth. Die starke Bleilinie bei $\lambda = 4058$ soll von den „homologen" Linien dieser Gruppe am weitesten nach Violett verschoben sein.

G. D. Liveing und J. Dewar (1883) messen das ultraviolette Bogenspektrum des Bleies ohne, wie bei anderen Elementen, eine Gesetzmäßigkeit zwischen den Linien zu erhalten. Außerdem finden sie einige unscharfe Banden bei $\lambda = 2500$.

W. N. Hartley (1894) geht einen bedeutenden Schritt weiter in der Erforschung des Bleispektrums, indem er metallisches Blei in das Wasserstoff-Sauerstoffgebläse bringt und das durch ein Quarzprisma erhaltene Spektrum photographiert. Die seiner Beschreibung beigefügte Reproduktion gibt das Bleibandenspektrum von den kürzeren Wellen bis etwa $\lambda = 5000$ gut wieder, läßt aber, wohl infolge der Unempfindlichkeit seiner Platten, die charakteristische Gruppe der starken Köpfe im Grün und Gelb nicht erkennen. Auf seine Untersuchungen, die ausführlichsten, die bis jetzt über das Bleispektrum vorliegen, werde ich noch näher eingehen. Die Resultate seiner Messungen habe ich in Tabelle 1 angegeben.

O. Vogel (1894) verwendet das Leuchtgas-Sauerstoffgebläse zur spektralanalytischen Mineraluntersuchung. Von verschiedenen Bleierzen erhält er auf diese Weise das Bandenspektrum des Bleies mit der charakteristischen Linie $\lambda = 4058$. Eine schematische Zeichnung skizziert das Aussehen des Spektrums.

W. N. Hartley und H. Ramage (1897) erhalten auf ähnliche Weise das Bleibandenspektrum bei der Analyse des Yorkshire-Ton-Eisensteins. Die für einige der schärferen Bandenköpfe angegebenen Werte finden sich schon in der oben erwähnten Arbeit Hartleys.

A. C. Jones (1897) erhitzt Bleichlorid im Geißlerrohr und beobachtet im Grünen ein Streifenspektrum. Beim Einschalten einer Funkenstrecke tritt die helle Linie $\lambda = 438$ besonders stark auf.

E. Wiedemann (1904) findet bei gleicher Versuchsanordnung bei Bleichlorid dasselbe und bei Bleijodid ein kontinuierliches Spektrum von $\lambda = 575$ bis $\lambda = 455$ und stets die helle Linie bei $\lambda = 438$.

A. Hagenbach und H. Konen (1904) führen Bleisuperoxyd in das Leuchtgas-Sauerstoffgebläse ein und photographieren das mit einem Gitter erhaltene Bandenspektrum. Ihre Reproduktion ist bisher die beste Wiedergabe des Bleispektrums. Mit Hilfe der beigegebenen Skala lassen sich die Wellenlängen für ungefähr 20 der stärksten Köpfe auf $\pm$ 1 Å.-E. direkt entnehmen. Die so abgelesenen Werte finden sich ebenfalls in Tabelle 1 und zeigen gute Übereinstimmung mit meinen Messungen.

W. N. Hartley (1908) bringt verschiedene Mengen essigsaures Blei — entsprechend 0,5 g bis 0,1 mg Bleimetall — in die Wasserstoff-Sauerstoffflamme und beobachtet das Verhalten der einzelnen Spektraltypen. Er findet, daß zuerst die Banden an Intensität abnehmen. Bei weniger als 0,01 g Bleimetall bleiben nur noch die drei Flammenlinien $\lambda = 4058$, $\lambda = 3682$ und $\lambda = 3639$ übrig. Bei 0,1 mg ist nur noch $\lambda = 4058$ vorhanden.

Die Ergebnisse aller dieser Arbeiten vermögen in keiner Weise eine erschöpfende Darstellung des Bleispektrums zu geben. Vor allem sind die erhaltenen Zahlenwerte viel zu lückenhaft und zu ungenau, um ein näheres Eindringen in den Bau dieses Spektrums zu gestatten.

Weiteres und genaueres Zahlenmaterial zu liefern und die an anderen Bandenspektren erhaltenen Gesetzmäßigkeiten am Bandenspektrum des Bleies zu prüfen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Das Bleispektrum wurde photographiert an zwei Rowlandschen Konkavgittern des Bonner Physikalischen Instituts. Die Art der Aufstellung der beiden Gitter ist die von Abney angegebene. Kamera und Gitter sind auf einem Kreise, dessen Durchmesser gleich dem Krümmungsradius des Gitters ist, diametral gegenüber fest aufgestellt, während der Spalt auf der Peripherie des Kreises frei verschiebbar ist. Das kleinere Gitter hat 1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro Inch. Die Dispersion ist derart, daß auf 0,059 mm der photographischen Aufnahme 1 A.-E. kommt. Das größere Gitter hat einen Krümmungsradius von 6,5 m. Hier entsprechen 0,5 mm der photographischen Platte 1 Å.-E. Am kleinen Gitter wurde wegen der starken Krümmung auf Films photographiert. Am großen Gitter konnten 50 cm lange Platten verwandt werden, die sich der schwachen Krümmung der Kassette gut anschmiegen. Die benutzten Platten und Films waren Schleußnerfabrikate. Entwickelt wurde mit Agfa-Rodinal-Entwickler, fixiert mit unterschwefligsaurem Natrium. Zum Justieren wurde das Spektrum des Eisenbogens benutzt, der bei 72 Volt und 10 Ampère zwischen Eisenstäben überging. Die gröbere Justierung geschah mit der Lupe, die feinere durch Probeaufnahmen. Bezüglich aller Einzelheiten über Gitteraufstellung verweise ich auf Kaysers Handbuch der Spektroskopie I.

Als Lichtquelle diente mir in allen Fällen ein Leuchtgas-Sauerstoffgebläse, in das ein Bleiderivat in Pulverform eingeführt wurde. Sämtliche Bleisalze geben eine schwachleuchtende fahlblaue Flamme. Vorversuche mit einem lichtstarken Steinheil-Glasspektrographen zeigten, daß, wie schon Plücker und Hittorf fanden, das Oxyd, Chlorid, Sulfat und Karbonat des Bleies dasselbe Spektrum geben, daß aber diese Verbindungen in sehr verschiedener Weise die Flamme zum Leuchten bringen. Die relativ größte Lichtintensität wurde mit Bleichlorid erzielt. Ich brauchte beispielsweise annähernd die sechsfache Expositionszeit, um mit Bleioxyd eine ebensogut exponierte Aufnahme zu bekommen wie mit Bleichlorid. Da ich wegen der geringen Intensität der Bleiflamme schon von vornherein auf lange Expositionszeiten rechnen mußte, so gebrauchte ich für meine Gitteraufnahmen durchweg Bleichlorid. Um mit diesem Salz die Knallgasflamme kontinuierlich zu speisen, wandte ich zwei Verfahren an. Das eine besteht darin, daß eine elektrisch betriebene Schüttelvorrichtung ständig einen feinen Regen der pulverisierten Substanz durch die Längsrichtung der Flamme fallen läßt. Ein Vorteil dieser

Methode, nämlich die Möglichkeit, das durchgefallene Salz wieder von neuem durch den Apparat in die Flamme streuen zu lassen und so an Substanz zu sparen, fällt leider beim Bleichlorid weg, da die Körnchen in der Flamme zusammenschmelzen und die Substanz dann nicht mehr verwendbar ist. Nach der anderen von Hartley zuerst angegebenen Methode wird das in Papierröhrchen eingefüllte Salz von unten in die Flamme geschoben. Ich verwandte Röhrchen von einfachem Konzeptpapier von 10—12 mm Durchmesser und 20 cm Länge. Diese wurden mittelst eines durch die Hand regulierten Zahngestänges direkt hinter den blauen Lichtkegel an der Brenneröffnung eingeführt und reichten hin, die 10 bis 15 cm lange Flamme etwa 20 Minuten lang leuchtend zu erhalten. Um die ohnehin schon geringe Lichtintensität noch nach Möglichkeit auszunutzen, wurde zunächst die Flamme in ihrer Längsrichtung stets genau auf den Spalt des Gitters eingestellt; dann wurde, um ein möglichst großes Lichtbündel aufzufangen, zwischen beide eine Sammellinse von großer Öffnung so nahe vor die Flamme gesetzt, als es bei der Hitze des Gebläses angängig war. Bei passender Wahl der Brennweite konnte es erreicht werden, daß der Lichtkegel unter sehr flachem Winkel die Linse verließ und in einem sehr kleinen Kreise den Spalt traf. Nach meiner Erfahrung erreicht man so das Maximum der Gitterbeleuchtung. Die sich reichlich entwickelnden, schweren und giftigen Bleidämpfe wurden durch einen außerhalb der Dunkelkammer angebrachten Elektroventilator abgesaugt. Dieser steht mit einer Röhrenführung in Verbindung, die sich über der Arbeitsstätte trichterförmig erweitert und an der Schiene, auf der der Spalt rollt, entlang geführt werden kann. Um geeignete Normalen zur Ausmessung des Spektrums zu erhalten, wurde vor oder nach jeder Aufnahme das Eisenbogenspektrum auf die zur Hälfte abgeblendete Platte entworfen.

Das Ausmessen der Photographieen wurde auf der Teilmaschine des Instituts vorgenommen. Diese besitzt 0,33 mm Schraubenganghöhe und läßt am Rande des Schraubenkopfes noch $^1/_{1000}$ dieser Größe ablesen. Eingestellt wurde auf das Fadenkreuz eines zehnmal vergrößernden Mikroskops. Eine genaue Beschreibung der nach Angaben von Professor Kayser von Woltz in Bonn erbauten Maschine findet sich ebenfalls im Handbuch der Spektroskopie I. Jede Messung ist das Mittel aus vier Einstellungen, die sich durch einen zweimaligen Hin- und Rückgang der Schraube ergeben. Durch das Vorwärts- und Rückwärtsführen des Schlittens wird der tote

Gang der Schraube und durch eine halbe Umdrehung des Schraubenkopfes und neues Einstellen des Fadenkreuzes nach dem zweiten Passieren der Platte der periodische Fehler der Schraube eliminiert. Die erhaltenen Zahlen sind das Mittel aus zwei oder drei solcher voneinander unabhängigen Messungen. Die Eisennormalen legte ich nach dem Atlas von Kayser und Runge fest; ihre Wellenlängen entnahm ich in allen Fällen den Tabellen von Rowland. Zur Kontrolle wurden stets zwischen der Anfangs- und Endnormale noch andere Eisenlinien mit gemessen. Bei den Aufnahmen am großen Gitter mußte ich an einigen Stellen, wo die starken Eisenlinien die zu messenden Teile des Bleispektrums zu sehr überlagern, besonders scharfe Bandenlinien mit Hilfe der Eisenlinien genau festlegen und bei der Messung auf der von Eisenlinien freien Hälfte der Platte als Normalen verwenden. Auf ähnliche Weise habe ich am kleinen Gitter die schwachen Köpfe zwischen λ 3700 und λ 4050 mittelst der Bleilinien λ 3683 und λ 4058 bestimmt und den im Orange gelegenen Kopf λ 5911 wegen fehlender Eisenlinien unter Zuhilfenahme der Natriumlinie λ 5896 gemessen.

Die Ergebnisse meiner Aufnahmen am kleinen Gitter sind in Tabelle 1 angegeben. Die Expositionsdauer schwankte zwischen 2 und 3 Stunden. Meine Messungen des Bleispektrums umfassen das Gebiet von λ 3600 bis λ 5900. Sämtliche Banden dieses Bereiches sind nach Rot abschattiert und erscheinen unter der Lupe in feine Linien aufgelöst. Daneben treten noch vier Flammenlinien des Bleis auf. Unter diesen ist λ 4058 die stärkste und die für Blei charakteristische Linie. Sie bleibt nach Lecoq unter allen möglichen Versuchsbedingungen in ihrem Aussehen unverändert. Nach Hartley verschwindet sie vom Bleispektrum zu allerletzt und ist deshalb geeignet, die kleinsten Spuren Blei erkennen zu lassen. Auf sämtlichen Aufnahmen erscheinen außerdem, wie schon angedeutet, infolge der angewandten Papierhüllen die beiden Natriumlinien. Störender Untergrund oder Verunreinigungen wurden nirgends bemerkt. Für die Bleilinien und die schärfsten Bandenköpfe habe ich eine Genauigkeit von $\pm$ 1 Å.-E. zu verzeichnen. Geringer ist die Genauigkeit für die unschärferen Köpfe. Dies gilt besonders für einige schwache und unscharfe Kanten, die unter dem Mikroskop vollständig verschwinden und für die Messung durch feine Nadelstiche gekennzeichnet werden müssen. Einige wenige Köpfe sind derartig in starke Nachbarbanden eingebettet, daß nur ein schwaches Anschwellen der Intensität ihre Gegenwart verrät und eine Messung

unmöglich wird. Solche Kanten sind aus den gleich zu besprechenden Serien berechnet und ihre Werte in den Tabellen in Klammer gesetzt. Neben den Wellenlängen der Bandenköpfe gebe ich ihre Schwingungszahlen in vier Stellen vor dem Komma. λ^{-1} ist also die Zahl der Schwingungen, die das Licht der zugehörigen Wellenlänge beim Fortschreiten um 1 mm ausführt. Um das Aussehen der Banden einigermaßen zu charakterisieren sind noch Intensität und Schärfe der Köpfe unter *I* und *S* angegeben. Bei den Intensitätsangaben bedeutet 1 sehr schwacher, 5 sehr starker Kopf. Bezüglich der Schärfe bezeichnet 1 unscharf, 2 leidlich scharf, 3 scharf. Wegen der subjektiven Auffassung bei solchen Schätzungen glaube ich mich mit diesen wenigen Abstufungen begnügen zu können. Die benutzten Eisennormalen sind ebenfalls verzeichnet.

Außer meinen Messungen finden sich in Tabelle 1 noch die Werte von Hagenbach-Konen, Hartley und anderen Beobachtern. Die Angaben des Hagenbach-Konenschen Atlas zeigen, wie schon erwähnt, gute Übereinstimmung mit meinen Zahlen. Bei den Hartleyschen Werten trifft dies jedoch in den meisten Fällen nicht zu, wie ein Blick auf die beiden Zahlenreihen zeigt. Es fehlen in der Tabelle Hartleys gänzlich die Messungen für zwei der stärksten Köpfe im Blauen, die bei mir mit λ 4554,2 und λ 4411,0 verzeichnet sind. In seiner Reproduktion steht an den betreffenden Banden fälschlich λ 4597 und λ 4370. Die erste dieser Zahlen entspricht einem von mir zu λ 4598,1 berechneten, die zweite einem äußerst schwachen, als λ 4369,6 gemessenen Kopfe. Nicht vorhanden ist unter Hartleys Zahlen ferner der Wert für den ziemlich starken Kopf λ 5165,0 und der in seiner Reproduktion angeschriebene Wert λ 5320. Zweifelhaft ist die Stellung von λ 5051, λ 5241 und λ 5340. Auch weiterhin finden sich noch Abweichungen von mehr als 6 A.-E. für ziemlich starke Kanten. Einige von ihm meist als „schwach" oder „unbestimmt" bezeichnete Köpfe habe ich nicht finden können. Auch mißt Hartley noch verschiedene schwache Kanten nach kürzeren Wellen zu, die meine Films nicht mehr erkennen lassen. Wegen der Ungenauigkeit seiner Messungen habe ich diese Zahlen zur Ergänzung meiner Serien nicht herangezogen und deshalb in Tabelle 1 auch nicht angeführt.

Es handelt sich nun darum, unter den von mir gemessenen Kanten eine Gesetzmäßigkeit nachzuweisen. Solche gesetzmäßige Beziehungen in den Bandenspektren wurden schon von Thalén, Lecoq, Stoney und anderen festgestellt, aber erst von Des-

Tabelle 1.

Hagenbach u. Konen λ	Hartley λ	Lamprecht λ	λ^{-7}	*I*	*S*	Bemerkungen
5911		5911,4	1691,7	2	3	5904 Lecoq
		5896,155 D_1				
		5842,9	1711,5	1	2	
		5772,5	1732,4	1	2	
5678	5675	5678,5	1761,0	5	3	5677 Lecoq: La plus forte de toutes les bandes
		5662,744 Fe				
	5620,5	5617,5	1780,2	2	2	
		5586,991 Fe				
	5585					
		5553,9	1800,5	2	2	
		5536,3	1806,3	1	1	
		5497,735 Fe				
		5480,7	1824,6	1	2	
5461	5460	5461,5	1831,0	5	3	5461 Lecoq
5408	5400	5408,2	1849,0	4	2	
		5383,578 Fe				
		5352,0	1868,4	3	1	
	5340					
5333		5332,8	1875,2	4	3	5334 Lecoq
		5302,480 Fe				
		5281,0	1893,6	2	1	
5258		5258,7	1901,6	3	3	
	5241					
	5210	5214,4	1917,8	3	2	
	5194					
		5167,678 Fe				
5164		5165,0	1936,1	3	2	
5139	5140	5138,7	1946,0	3	3	
		5093,4	1963,3	1	1	
		5067,6	1973,3	2	1	
	5051					
		5050,008 Fe				
		5027,7	1989,0	2	1	
4986	4980,5	4985,7	2005,7	3	3	
		4966,270 Fe				
	4961					
	4955	4957,2	2017,3	2	1	
	4925,5					
	4914,5	4915,5	2034,0	2	3	
	4901,5					
	4896					
		4878,407 Fe				
4851	4858	4850,7	2061,6	2	3	
4817	4824	4817,5	2075,8	3	3	
		4785,1	2089,8	2	2	
4750	4748	4751,2	2104,7	3	1	
		4736,963 Fe				
4706	4707	4705,4	2125,2	2	1	
4659	4657	4658,8	2146,5	4	3	
		4651,6	2149,8	1	2	
		4647,617 Fe				
	4608					
	4597,5	[4598,1]	[2174,8]			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Hagenbach u. Konen λ	Hartley λ	Lamprecht λ	λ^{-7}	*I*	*S*	Bemerkungen
4553		4554,2	2195,8	4	3	
		4528,798 Fe				
4508	4508,5	4509,2	2217,7	3	3	
		4497,9	2223,3	2	2	
		4466,727 Fe				
4454	4455	4454,6	2244,9	3	3	
4410		4411,0	2267,1	4	3	
	4370,5	4369,6	2288,5	1	1	
		4358,5	2294,4	2	1	
		4337,216 Fe				
4318	4314,5	4317,4	2316,2	4	3	
		4281,4	2335,7	1	1	
		[4274,6]	[2339,4]			
4230	4225,5	4229,0	2364,6	4	3	
		[4186,9]	[2388,4]			
		4185,058 Fe				
4158	4163	4156,5	2405,9	2	2	
4146	4140,5	4146,4	2411,7	3	2	
		4105,5	2435,7	2	1	
		4071,908 Fe				
		4070,9	2456,4	2	1	
		4063,9	2460,7	2	2	
4058	4059	4057,80		5	3	breite Linie; Lecoq [4056.
		4036,4	2477,4	2	2	
	4028	4027,2	2483,1	2	2	
		3992,9	2504,4	1	1	
	3985	3988,2	2507,4	2	2	
	3954	3955,1	2528,4	2	3	
		3950,8	2531,1	1	1	
		3930,450 Fe				
	3913	3913,1	2555,6	1	1	
	3880	3882,4	2575,7	1	2	
		3878,5	2578,3	1	2	
	3839	3839,8	2604,3	1	1	
	3805	3805,1	2628,1	1	2	
	3783	3772,0	2651,1	1	1	
		3758,375 Fe				
	3740,5	3739,99		1	3	3739,3 Liveing u. Dewar } Bleilinien
		3736,5	2676,3	1	1	
	3715,5					
3684	3684	3683,49		4	3	3683,3 „ } Bleilinien
3640	3639,5	3639,55		3	3	3639,3 „ } Bleilinien
		3631,605 Fe				

landres eingehender untersucht. Drei von ihm aufgestellte Gesetze bringen annähernd die Verhältnisse in solchen Spektren zum Ausdruck. Sie lauten:

1. Die Schwingungszahlen der aufeinanderfolgenden Linien einer Bande bilden eine arithmetische Reihe.
2. Von jeder Kante geht nicht eine Linienserie aus, sondern mehrere, die einander gleich sind.

3. Die sämtlichen Kanten eines Bandenspektrums lassen sich in arithmetische Serien auflösen. Die verschiedenen Serien sind nahezu einander gleich.

Das Bandenspektrum des Bleis läßt, im Gegensatz zu manchen anderen Bandenspektren, auf den ersten Blick keine gesetzmäßige Lagerung der Kanten erkennen. Köpfe von den verschiedensten Intensitäten liegen anscheinend ganz regellos durcheinander. Mit einiger Mühe gelang es mir, die Schwingungszahlen sämtlicher gemessenen Kanten in die in der Tabelle 2 angegebenen neun „Longitudinal“-Serien zu ordnen. Es zeigt sich bei diesen Serien eine schwache Abnahme der ersten Differenz der aufeinanderfolgenden Glieder. Die zweite Differenz wäre demnach sehr klein und könnte als konstant angesehen werden. Die geringe Zahl der Glieder in den einzelnen Serien, die vorhandene Dispersion und Genauigkeit lassen eine sichere Entscheidung darüber nicht zu. Bei allen Serien sind ferner die auftretenden ersten Differenzen ungefähr dieselben, sie kommen sämtlich dem Wert 70,0 sehr nahe, d. h. die Serien sind nahezu einander gleich. Damit wäre also, soweit das vorliegende Material es erkennen läßt, das dritte Deslandressche Gesetz für das Bandenspektrum des Bleis erfüllt.

Einen noch besseren Einblick in die offenbar vorhandene gesetzmäßige Lagerung der Bandenköpfe gewährt das Schema in der Tafel I am Ende der Arbeit, das gleichzeitig die Art der Anordnung der einzelnen Serien in der Tabelle 2 rechtfertigt. Seine Entstehung ergibt sich folgendermaßen: Auf parallelen Geraden gleichen Abstandes werden die Kanten der einzelnen Longitudinalserien nach Schwingungszahlen aufgetragen. Ordnet man die Träger dieser Serien passend untereinander, so nehmen die Orte der Bandenköpfe eine solche Lage ein, daß sich zwei Liniensysteme durch sie hindurchlegen lassen. Das eine verläuft in der Ebene der Zeichnung von rechts oben nach links unten, das andere von links oben nach rechts unten. Ich will sie System A und B nennen. Durch beide Systeme werden dann die Bandenköpfe zu neuen „Quer-“Serien geordnet, die dadurch charakterisiert sind, daß die ersten Differenzen nahezu konstant sind. Auf diese Weise erhielt ich zuerst das Schema der Gruppe der Serien I bis VI. Die Träger der Querserien dieser Gruppe erscheinen in der Figur nahezu als gerade Linien, die einander fast parallel laufen. Ebenso entstand für sich die Gruppe der Serien VII bis IX. Die Träger der Querserien dieser Gruppe zeigen denselben Verlauf und haben auch fast die-

Tabelle 2.

I		II		III		IV		V
2676,3	25,2	2651,1	23,0	2628,1			2·26,2	2575,7
72,0		72,8		72,5				71,3
2604,3	26,0	2578,3	22,7	2555,6	27,2	2528,4	24,0	2504,4
73,1		70,9		72,5		72,0		
2531,2	23,8	2507,4	24,3	2483,1	26,7	2456,4		
70,5		71,7		71,4				
2460,7	25,0	2435,7	24,0	2411,7			3·25,3	
72,3		71,0		72,3				3·71,9
[2388,4]	23,7	2364,7	25,3	[2339,4]			2·25,4	2288,6
72,2		70,3		72,3				70,9
2316,2	21,8	2294,4	25,3	2267,1			2·24,7	2217,7
71,3		71,1		71,3				71,2
2244,9	21,6	2223,3	27,5	2195,8			2·24,7	2146,5
70,1		73,5		70,6				70,7
[2174,8]	25,0	2149,8	24,6	2125,2			2·24,7	2075,8
70,1								70,1
2104,7							4·24,8	2005,7
70,3								69,6
2034,4							4·24,6	1936,1
71,1								67,7
1963,3							4·23,7	1868,4
69,7								67,9
1893,6							4·23,3	1800,5
69,0								68,1
1824,6							4·23,1	1732,4

selben Richtungswinkel gegen die Horizontalgeraden. Dagegen war es nicht möglich, die Gruppe VII bis IX innerhalb der Gruppe I bis VI so anzuordnen, daß die Querseriensysteme zusammenfallen, sie beanspruchte vielmehr eine besondere Stellung. Diese ergibt sich aus folgender Betrachtung. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, zeigen die Longitudinalserien VII, VIII und IX auf einer Strecke von wenigen Gliedern denselben Abfall der ersten Differenz, wie die langen Serien I und V. Man wird also den bestehenden Verhältnissen am besten gerecht, wenn man die Gruppen VII bis IX symmetrisch auf einem der mittleren Träger des Systems *A* der Gruppe I bis VI soweit abwärts verschiebt, bis die Kanten von VII, VIII und IX diejenigen Vertikalgeraden treffen, die ihnen ihre Schwingungs-

Tabelle 2.

	VI		VII		VIII		IX
27,0	2477,4						
	71,5						
2·25,3	2405,9						
	70,2						
	2335,7						
				8·24,85	2089,8	28,2	2061,6
					72,5		72,6
				8·25,05	2017,3	28,3	1989,0
					71,3		71,2
		7·24,7	1973,3	27,3	1946,0	28,2	1917,8
			71,7		70,8		68,8
		7·24,9	1901,6	26,4	1875,2	26,2	1849,0
			70,6		68,9		68,8
		7·25,0	1831,0	24,7	1806,3	26,1	1780,2
			70,1				68,7
		7·25,0	1761,0			2·24,8	1711,5
			70,4				
		7·25,3	1691,6				

zahlen zuweisen. Dieses Zusammentreffen findet in der Zeichnung statt, wenn die Serie VII die sechste Horizontalgerade — von der Geraden VI aus gerechnet — erreicht hat. Die Verbindungslinie des ersten Kopfes der Longitudinalserie V mit dem letzten Kopfe der Serie VIII läuft den anderen Trägern des Systems *B* der beiden Gruppen parallel und stellt unter ihnen gewissermaßen die Verbindung her. Die Anordnung der Longitudinalserien in Tabelle 2 nebeneinander ist nun so getroffen, daß das Querseriensystem *A* der Tafel I zum Ausdruck kommt. Die auftretenden Querdifferenzen sind Zahlen, die dem Mittelwerte 25,0 nahe kommen. Eine andere Anordnung nach dem System *B* würde Zahlen ergeben, die um einen Mittelwert 50,0 schwanken. Die Lücken im Schema der

Tafel I lassen vermuten, daß noch eine Menge schwacher Köpfe vorhanden ist, die sich wegen der Einbettung in stärkere Nachbarbanden auf den Aufnahmen nicht erkennen lassen.

Um eine Vorstellung von dem Verlauf der Intensitäten in den einzelnen Serien zu geben, habe ich in Tafel I noch die Intensitätskurven eingezeichnet. Sie ergeben sich sehr einfach, indem man auf dem Orte eines jeden Bandenkopfes ein Lot errichtet, dessen Länge proportional der in Tabelle 1 für die betreffenden Kanten angeführten Intensität ist, und die Endpunkte der Lote durch einen Kurvenzug verbindet. Wie die Wellenlinien der Tafel I zeigen, findet in den Serien des Bleibandenspektrums abwechselnd ein An- und Abschwellen der Intensität statt. Olmsted hat auf diese Intensitätsverteilung in den Serien zum ersten Male aufmerksam gemacht.

Um nun auch die Verhältnisse innerhalb des Verlaufs einer Bande näher zu untersuchen und die beiden ersten Deslandresschen Gesetze am Bandenspektrum des Bleis zu prüfen, benutzte ich die etwa 9 mal größere Dispersion des oben erwähnten großen Gitters. Da aber gleichzeitig dadurch die Expositionszeit, die infolge der lichtschwachen fahlen Bleiflamme ohnehin schon beträchtlich ist, noch bedeutend erhöht wurde, so mußte ich mich damit begnügen, nur die allerstärksten Banden auf die Platte zu bekommen. Ich versuchte zuerst die starke Gruppe λ 4200 bis λ 4600 (in Tabelle 1 mit der Intensität 4 bezeichnet) aufzunehmen, erhielt jedoch trotz 8- und 12-stündiger Expositionsdauer keine brauchbaren Resultate. Dagegen brachte eine 10-stündige Aufnahme des Gebietes λ 5100 bis λ 5900 auf einer orthochromatischen Platte den Verlauf der beiden stärksten Banden des Bleispektrums λ 5461,5 und λ 5678,5 hinreichend gut zum Ausdruck. Die bei meinen Messungen am großen Gitter erreichte Genauigkeit beträgt $\pm$ 0,01 A.-E. für scharfe Bandenlinien. Sehr oft aber erscheinen Bandenlinien, indem Glieder aus verschiedenen Serien mehr oder weniger übereinander fallen, unscharf und verbreitert. Bei solchen Linien ist die Genauigkeit geringer; sie dürfte aber in den ungünstigsten Fällen $\pm$ 0,02 Å.-E. wohl nie überschreiten. Von den beiden erwähnten starken Banden unterzog ich besonders λ 5678,5 einer ausführlichen Untersuchung. In verschiedener Hinsicht erschien mir diese Bande dazu besonders geeignet. Zunächst übertrifft sie an Intensität noch etwas die Bande 5461,5; dann läuft sie nach kürzeren Wellen zu in eine sehr scharf begrenzte Kante aus, zeigt keinerlei Vorbandenköpfe und läßt sich

über 120 A.-E. weit verfolgen, bis die Bandenlinien unter dem Mikroskope infolge der Unempfindlichkeit der Platte in der Nähe der Natriumlinien zu schwach werden. Weiterhin wird sie in dem ganzen gemessenen Bereiche von keiner anderen Bande überlagert, die das Bild der ersteren stören könnte, denn der schwache Kopf λ 5772,5, der beim kleinen Gitter gerade angedeutet ist (Intensität 1), kommt bei der großen Dispersion überhaupt nicht zum Vorschein. Dagegen setzte die schon erwähnte gegenseitige Überlagerung der Bandenlinien und das Auftreten vieler Serien der vollständigen Entzifferung dieser Bande einige Schwierigkeiten entgegen. An solchen Stellen, wo man über den weiteren Verlauf einer Serie im Zweifel sein konnte, mußte die Rechnung entscheiden, welche Stücke zusammengehören.

Die Bande λ 5678,5 zeigt den meines Wissens nicht oft beobachteten interessanten Fall, daß sechs verschiedene Serien zu einem Bandenkopfe gehören. Bevor ich auf eine weitere Beschreibung des Verlaufes dieser Serien in der Bande eingehe, möchte ich in Tabelle 3 das für die sechs Serien gefundene Zahlenmaterial geben.

(Fortsetzung folgt in Heft 2.)

Vorlesungsversuche.

Von

Karl Schaum.

Ablenkbares Lichtbündel. Vor längerer Zeit[1]) habe ich einige einfache Versuche beschrieben, welche zur Veranschaulichung der geometrisch-optischen Grundgesetze dienen sollten und auf der Erzeugung dünner paralleler Strahlenbündel mittels vor den Halbkondensor gesetzter Diaphragmen und ihrer Sichtbarmachung durch Rauch usw. beruhten. Spiegelung, Brechung, Linsenwirkungen usw. lassen sich auf diesem Wege sehr leicht demonstrieren. Recht gute Dienste leistet dabei eine bisher von mir noch nicht beschriebene Vorrichtung zur Erzeugung eines ablenkbaren Lichtbündels, die im folgenden kurz skizziert werden soll.

Das vor den Halbkondensor zu setzende Diaphragma hat einen horizontalen etwa 3 cm langen und 0,2 cm breiten Spalt. Über und unter der einen Hälfte dieses Spaltes bringt man je ein Scharnier an,

[1]) Marburger Sitzungsberichte 1901, 75.

koppelt die beweglichen Flügel, so daß sie sich in Parallelstellung zueinander bewegen und versieht sie auf den Innenseiten mit versilberten Deckgläschen oder Metallspiegelchen. Durch Bewegen dieses Spiegelpaares aus der Horizontallage heraus nach oben oder unten erzielt man eine in weiten Grenzen variable Ablenkung der einen Bündelhälfte, was die Demonstration vieler optischer Erscheinungen ganz wesentlich erleichtert. So kann man z. B. beim Einschalten einer Linse in den Strahlengang die Unveränderlichkeit des Konvergenzpunktes im Gaussschen Raum, das Heranrücken des Schnittpunktes bei stärkerer Neigung des Bündels zur Achse usw. zeigen. Bringt man mehrere Spalte und Spiegelpaare an, so sind die Abbildungsgesetze einfach zu demonstrieren.

Absorptionsgefäß mit stark sich ändernder Schichtdicke. Bekanntlich ist es zur Charakterisierung eines Absorptionsspektrums erforderlich, die Schichtdicke der Versuchslösung innerhalb weiter Grenzen zu variieren. Man bedient sich dazu sukzessiver Verfahren, indem man mit Hilfe eines Baly-Gefäßes oder dergl. die Schichtdicke verändert und die dabei eintretenden Änderungen des Spektrums zeigt, oder besser simultaner Methoden, indem man die absorbierende Schicht keilförmig macht, somit im Spektrum gleichzeitig die Absorption von sehr dünnen, mittleren und sehr dicken Schichten demonstriert. Zu diesem Zweck dienen prismatische Tröge, die durch eine Diagonalwand in zwei Kammern geteilt sind, deren eine die Lösung, deren andere das Lösungsmittel aufnimmt. Die ebene Beschaffenheit der Trennungswand bedingt den großen Übelstand, daß die Schichtdicke von Null an viel zu rasch ansteigt, so daß man fast nie die Gipfelpunkte der Absorptionsbänder zu sehen bekommt. Man kann sich mit einfachen Mitteln ein Absorptionsgefäß herstellen, das von jenem Fehler frei ist. Am zweckmäßigsten wäre eine logarithmisch gekrümmte Trennungswand; eine solche dürfte aber schwer herzustellen sein, und wir haben uns deshalb zunächst mit einer Annäherung an eine solche begnügt. Auf den Boden einer Küvette legt man ein die Gefäßwände berührendes Glasrohr von kreisförmigem oder besser elliptischem Querschnitt, das mit dem Lösungsmittel gefüllt und beiderseits geschlossen ist. Kleine Differenzen zwischen der lichten Weite der Küvette und dem äußeren Durchmesser des Rohres können durch Einschieben von Deckgläschen ausgeglichen werden. Wird die Küvette nun mit der Versuchslösung gefüllt, so ist an der Berührungsstelle die absorbierende Schichtdicke gleich Null, steigt nach oben und unten zuerst langsam, dann schnell an, um den Wert der lichten Gefäßweite zu erreichen. Beim Durchleuchten dieses Troges mit parallelem Licht erhält man eine recht gute Übersicht über die Veränderungen des Absorptionsspektrums bei Variierung der Schichtdicke. Da die Gipfelpunkte der Absorptionsbänder, also die Lage der Maxima derselben, mit diesem Hilfsmittel leicht festzustellen sind, dürfte das Verfahren zur spektralen Farbstoffanalyse nach Formánek gute Dienste leisten, worüber Herr Dr. R. Lohse zurzeit Versuche anstellt.

Referate.

Bücherbesprechungen.

Robert Pohl. Die elektrische Fernübertragung von Bildern. 45 S. mit 25 Abb. (Heft 34 der Sammlung „Die Wissenschaft".) Braunschweig 1910, Fr. Vieweg. M. 1,80.

Dem Charakter der Sammlung naturwissenschaftlicher Monographien entsprechend gibt der Verf. unter Verzicht auf weitschweifige technische Ausführungen eine gutdisponierte Zusammenstellung über die prinzipiellen Grundlagen der elektrischen Zeichenübertragung und über die typischen Formen der diesem Zwecke dienenden Apparate. Bei dem großen Interesse, das dem vorliegenden Problem in weiten Kreisen entgegengebracht wird, ist der klar geschriebenen Schrift ein großer Leserkreis sicher. K. Schaum.

Fr. Naumann. Form und Farbe. 219 S. Berlin 1909, Bücherverlag der „Hilfe".

Man kann nicht begreifen, daß bei dem hohen Stand der Reproduktionstechnik und den doch wahrlich geringen Preisen der prachtvollen Kunstblätter, die Seemann, Teubner, Voigtländer, der Kunstwartverlag u. a. uns darbieten, der Geschmack des Publikums noch so oft fehlgeht und nach schaudervollen Öldrucken und Verwandtem greift. Das liegt wohl zum Teil daran, daß in der Schule das Betrachten eines Kunstwerks gar nicht oder nicht genügend gelehrt wird. Aus Fr. Naumanns vorliegenden, gedankenreichen Aufsätzen über bekannte Bilder werden alle die Lehrer, die einen wirklich dem Kunstverständnis dienenden Anschauungsunterricht erteilen wollen, vortreffliche Anregung schöpfen. Überhaupt wird jeder, der an Form und Farbe Freude hat, mit großem Genuß sich in die Anschauungswelt des Verf. vertiefen. K. Schaum.

K. W. Wolf-Czapek. Angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen. In vier Teilen. I. Teil: Anorganische Naturwissenschaften. 1. Physik und Chemie (Dr. Hans Becker, Berlin), 2. Astronomie und Astrophysik (Adolf Hnatek, Wien), 3. Meteorologie (Prof. Dr. R. Süring, Potsdam), 4. Mineralogie und Geologie (Prof. Dr. G. Klemm, Darmstadt). 100 S. mit 37 Tafeln. Berlin 1911. Union Deutsche Verlagsgesellschaft.

Der erste Teil dieses Werkes ist soeben erschienen; er füllt eine Lücke in der Literatur der exakten Wissenschaften aus, und zwar in einer Weise, daß jeder, der sich mit wissenschaftlicher Photographie beschäftigt, das Buch mit großer Freude begrüßen und die folgenden Lieferungen mit Ungeduld erwarten wird. Jedes einzelne Gebiet, für das sich die Photographie als unumgängliches Hilfsmittel erwiesen hat, wird je von einem Spezialisten behandelt; wenn diese Arbeitsweise vielleicht auch für die Homogenität des Werkes nicht vorteilhaft ist, so ist sie doch eine Garantie für seine Zuverlässigkeit. Die Literaturangaben sind sehr zahlreich, ganz besonders in dem Kapitel über Physik und Chemie von Dr. H. Becker. Andererseits muß man aber bedauern, daß den Verfassern der Raum auf das Minimum (wir möchten beinahe sagen unter das Minimum), eingeschränkt worden ist. Wir finden z. B. oft den

Passus: „Für die Einzelheiten sei auf die Originalarbeiten verwiesen.“ Es sind aber für den Forscher sehr oft gerade die Einzelheiten sehr wichtig und die Monographien, auf welche verwiesen wird, nicht immer leicht zugänglich. Fernerhin ist es zu bedauern, daß in dem Werke der eigentlichen wissenschaftlichen Photographie kein Platz eingeräumt worden ist, d. h. der Sensitometrie, der Farbenempfindlichkeit, den Entwicklungserscheinungen usw., lauter Dingen, die dem reinen Physiker, dem Biologen usw. teilweise so wenig bekannt sind, daß der Forscher oft mit einem Instrument (der photographischen Platte) arbeitet, das ihm mehr oder weniger (leider gewöhnlich eher mehr als weniger) fremd ist. Wir werden nach dem (inzwischen erfolgten [Red.]) Erscheinen der weiteren Teile auf das Werk zurückkommen. André Callier.

Aufruf.

Die Vereinigung von Freunden der Astronomie und kosmischen Physik, an deren Spitze W. Foerster, W. Schleyer und J. Plassmann stehen, erläßt folgenden Aufruf:

Die wissenschaftliche Forschung hat auf dem Gebiete der Astronomie und kosmischen Physik ein immer dringenderes aber auch für das gesamte Kulturleben immer bedeutsameres Bedürfnis nach Helfern aus allen Lebenskreisen, da es eine Reihe von sehr wichtigen und interessanten Erscheinungen in den fernen Himmelsräumen, wie auch in den oberen atmosphärischen Regionen gibt, für welche von der geringen Zahl der astronomischen Fachmänner und der Sternwarten nur Vereinzeltes oder Unvollständiges geleistet werden kann. Verlaufen doch diese Erscheinungen vielfach so, daß sie nur bei gleichzeitiger und über weite Räume verteilter Ausschau möglichst vieler Beobachter tiefer erforscht werden können.

Die Vereinigung von Freunden der Astronomie und kosmischen Physik wendet sich deshalb mit der Bitte um Mitarbeit an alle, welche sich in den verschiedensten Tages- und Nachtzeiten im Freien aufzuhalten pflegen und sich dabei des Ausblickes auf den Himmel mit Interesse und einigem Verständnis für die dortigen Vorgänge erfreuen, insbesondere an die Lehrer aller Unterrichtsstufen, die Geistlichen aller Bekenntnisse, an alle mathematisch oder naturwissenschaftlich speziell Vorgebildeten, wie Ärzte, Tierärzte und Apotheker, Uhrmacher, Bau-, Eisenbahn- und Bergbeamte und Techniker aller Art, Militärs, Land- und Forstwirte, sowie Geschäftsleute verschiedenster Art, Natur- und Sportsfreunde aus allen Berufskreisen, wesentlich auch an die Luftfahrer, sowie in besonderer Weise an die gebildeten Deutschen in den Kolonien, überhaupt in den anderen Erdteilen und auf Seereisen und bittet sie, ihre Adressen zwecks näherer Information und Verständigung an F. Dümmler, Berlin W. 30, Rosenheimerstr. 12 zu senden.

Eingehende mathematische Kenntnisse werden bei solcher Mitarbeit nicht vorausgesetzt; doch soll das Verständnis der Erscheinungen und die daraus hervorgehende tiefere Freude an denselben durch das Zusammenwirken in besonderer Weise gepflegt werden.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Metzger & Wittig, Leipzig.

X. Band. Ausgegeben im August 1911. Heft 2.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit zwei Tafeln.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.
Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Kleine Mitteilungen.

Referate.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band. 1911. Heft 2.

Das Bandenspektrum des Bleies.

Von

Hermann Lamprecht.

Mit 2 Tafeln.

(Fortsetzung aus Heft 1.)

Um die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit dem Deslandresschen Gesetze zu prüfen, benutzte ich die bekannte Gleichung

$$n = a \pm A m^2,$$

in der n die Schwingungszahl der aufeinanderfolgenden Serienlinien, a die Schwingungszahl des Bandenkopfes, A eine Konstante ist und m die Reihe der aufeinanderfolgenden ganzen Zahlen von Null an durchläuft. Da die Banden im Bleispektrum nach Rot abschattiert sind, lautet die Formulierung in diesem Falle $n = a - A m^2$. Zur Berechnung der Konstanten wählte ich drei am Anfang, in der Mitte und am Ende der Serie gelegene Schwingungszahlen und bestimmte aus den drei Gleichungen der Reihe nach m, A und a. Bei diesem Verfahren schmiegt sich die gemessene Zahlenreihe der berechneten am besten an. In der ersten Vertikalreihe der Tabelle 3 sind die gemessenen Glieder fortlaufend numeriert. In der zweiten Kolumne stehen die Wellenlängen der gemessenen Serienlinien, in der dritten die Schwingungszahlen auf fünf Stellen vor dem Komma, in der vierten die nach der Deslandresschen Formel berechneten Schwingungszahlen, in der fünften die Abweichungen der berechneten Werte von den gemessenen ausgedrückt in Schwingungszahlen und in der letzten die Ordnungszahl der Serienlinien. Die in Klammer gesetzten Werte der zweiten Vertikalreihe sind die aus der

vierten berechneten Wellenlängen für nicht gemessene Glieder. Sämtliche in dem ganzen gemessenen Bereiche von 120 Å.-E. sichtbaren Linien sind in diesen sechs Serien aufgenommen.

Wie aus der Tabelle 3 unmittelbar hervorgeht, ist die Übereinstimmung mit dem Deslandresschen Gesetze eine ziemlich gute, solange es sich um ein kurzes Stück im Verlauf der Serie handelt. Dies zeigen die Serien IV, V, VI und Ia von rund 30 Gliedern. Serie Ia besteht nur aus den ersten 29 Linien der Serie I. Leidliche Übereinstimmung findet sich auch noch bei Serie II mit 49 Gliedern. Ziemlich beträchtliche, aber regelmäßige Abweichungen weist schon Serie III mit 63 Gliedern auf. In noch höherem Maße gilt dies von Serie I mit 75 Gliedern.

Ich will jetzt versuchen, soweit dies ohne Reproduktion überhaupt möglich ist, das Aussehen der Bande, den Verlauf und das Ineinandergreifen der sechs Serien zu schildern. Zur besseren Veranschaulichung diene die graphische Darstellung in Tafel II am Ende der Arbeit. Als Abszissen sind die Schwingungszahlen, als Ordinaten die Ordnungszahlen der Serienglieder aufgetragen. Die einzelnen Serien erscheinen dann als die parabelähnlichen Kurvenstücke I bis VI der Zeichnung. Ich betrachte den Verlauf der Bande von links nach rechts. Auf den scharfen Bandenkopf folgt zunächst ein kontinuierlicher Streifen, der von einzelnen starken Linien durchzogen ist. Dann kommt eine scharfe Linie, die gut meßbar ist, an die sich mit wachsendem Abstande die starken Komponenten der Serie I anschließen. Begleitet werden diese Linien auf ihrer rechten Seite von schwächeren, die nach einigen Gliedern auch meßbar werden und die Serie III bilden. Diese aus einer starken linken und einer etwas schwächeren rechten Komponente bestehenden Paare bestimmen den Charakter im nächsten Stück der Bande. Dann treten im weiteren Verlauf zwischen diesen Paaren an einigen Stellen äußerst schwache Linien auf. Zuerst ist es eine breitere Linie, bald teilt sie sich in zwei und es tritt in Zwischenräumen bald die linke, bald die rechte der beiden schwachen Komponenten auf. Nur selten sind beide gleichzeitig bemerkbar. Es sind dies die Serien V und VI. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, habe ich unter dem starkvergrößernden Mikroskop von der ersten nur acht, von der zweiten nur zehn Glieder messen können. Es liegen also jetzt vier Serien übereinander. Bald bekommt die linke Komponente der starken Paare ein unscharfes verbreitertes Aussehen, sie teilt sich in zwei Linien von geringerer Intensität, deren

Tabelle 3.

Serie I.

$m = 20$; $A = 0{,}046168$; $a = 17607{,}08$.

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
	[5679,533]		17607,08		0
1	5682,762	17597,08	17596,69	+0,39	15
2	83,238	595,60	595,26	+0,34	16
3	83,775	593,94	593,73	+0,21	17
4	84,327	592,23	592,12	+0,11	18
5	84,900	590,46	590,41	+0,05	19
6	85,499	588,61	588,61	0,00	20
7	86,145	586,61	586,72	−0,11	21
8	86,802	584,58	584,73	−0,15	22
9	87,509	582,39	582,65	−0,26	23
10	88,226	580,17	580,48	−0,31	24
11	88,992	577,81	578,22	−0,41	25
12	89,758	575,44	575,87	−0,43	26
13	90,554	572,98	573,42	−0,44	27
14	91,386	570,41	570,88	−0,47	28
15	92,262	567,71	568,25	−0,54	29
16	93,159	564,94	565,53	−0,59	30
17	94,063	562,15	562,71	−0,56	31
18	95,024	559,19	559,80	−0,61	32
19	95,996	556,19	556,80	−0,61	33
20	96,999	553,10	553,71	−0,61	34
21	98,033	549,92	550,52	−0,60	35
22	99,112	546,59	547,24	−0,65	36
23	5700,209	543,22	543,87	−0,65	37
24	01,334	539,75	540,41	−0,66	38
25	02,476	536,24	536,86	−0,62	39
26	03,651	532,63	533,21	−0,58	40
27	04,882	528,84	529,47	−0,63	41
28	06,173	524,88	525,64	−0,76	42
29	07,431	521,02	521,71	−0,69	43
30	08,744	516,99	517,70	−0,71	44
31	10,092	512,85	513,54	−0,69	45
32	11,453	508,68	509,39	−0,71	46
33	12,855	504,39	505,09	−0,70	47
34	14,254	500,10	500,71	−0,61	48
35	15,689	495,70	496,23	−0,53	49
36	·17,179	491,14	491,66	−0,52	50
37	18,693	486,51	486,99	−0,48	51
38	20,240	481,78	482,24	−0,46	52
39	21,783	477,07	477,39	−0,32	53
40	23,396	472,15	472,45	−0,30	54
41	25,038	467,13	467,42	−0,29	55
42	26,716	462,01	462,29	−0,28	56
43	28,417	456,83	457,08	−0,25	57
44	30,174	451,48	451,77	−0,29	58
45	31,948	446,08	446,37	−0,29	59
46	33,695	440,76	440,87	−0,11	60
47	35,509	435,24	435,29	−0,05	61
48	37,378	429,56	429,61	−0,05	62
49	39,260	423,85	423,84	+0,01	63

Serie I (Fortsetzung).

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
50	5741,199	17417,96	17417,97	−0,01	64
51	43,138	412,08	412,02	+0,06	65
52	45,110	406,11	405,97	+0,14	66
53	47,119	400,02	399,83	+0,19	67
54	49,178	393,79	393,60	+0,19	68
55	51,265	387,48	387,27	+0,21	69
56	53,391	381,05	380,85	+0,20	70
57	55,520	374,62	374,34	+0,28	71
58	57,713	368,01	367,74	+0,27	72
59	59,941	361,25	361,05	+0,20	73
60	62,168	354,58	354,26	+0,32	74
61	64,469	347,65	347,38	+0,27	75
62	66,774	340,72	340,41	+0,31	76
63	69,132	333,66	333,35	+0,31	77
64	71,514	326,48	326,19	+0,29	78
65	73,906	319,30	318,94	+0,36	79
66	76,364	311,93	311,60	+0,33	80
67	78,863	304,44	304,17	+0,27	81
68	81,358	296,97	296,64	+0,33	82
69	83,903	289,36	289,03	+0,33	83
70	86,518	281,55	281,32	+0,23	84
71	89,163	273,65	273,51	+0,14	85
72	91,771	265,88	265,62	+0,26	86
73	94,508	257,72	257,63	+0,09	87
74	97,212	249,67	249,55	+0,12	88
75	5800,000	241,38	241,38	+0,00	89
76	02,768	233,15	233,12	+0,03	90

Serie Ia.

$m = 17$; $A = 0{,}043813$; $\alpha = 17609{,}74$.

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
	5678,676		17609,74		0
1	82,762	17597,08	597,08	+0,00	17
2	83,238	595,60	595,55	+0,05	18
3	83,775	593,94	593,92	+0,02	19
4	84,327	592,23	592,22	+0,01	20
5	84,900	590,46	590,42	+0,04	21
6	85,499	588,61	588,54	+0,07	22
7	86,145	586,61	586,56	+0,05	23
8	86,802	584,58	584,51	+0,07	24
9	87,509	582,39	582,36	+0,03	25
10	88,226	580,17	580,12	+0,05	26
11	88,992	577,81	577,80	+0,01	27
12	89,758	575,44	575,39	+0,05	28
13	90,554	572,98	572,89	+0,09	29
14	91,386	570,41	570,31	+0,10	30
15	92,262	567,71	567,64	+0,07	31
16	93,159	564,94	564,88	+0,06	32

Serie Ia (Fortsetzung).

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
17	5694,063	17562,15	17562,03	+0,12	33
18	95,024	559,19	559,09	+0,10	34
19	95,996	556,19	556,07	+0,12	35
20	96,999	553,10	552,96	+0,14	36
21	98,033	549,92	549,76	+0,16	37
22	99,112	546,59	546,48	+0,11	38
23	5700,209	543,22	543,10	+0,12	39
24	01,334	539,75	539,64	+0,11	40
25	02,476	536,24	536,09	+0,15	41
26	03,651	532,63	532,46	+0,17	42
27	04,882	528,84	528,73	+0,11	43
28	06,173	524,88	524,92	−0,04	44
29	07,431	521,02	521,02	0,00	45

Serie II.

$m = 47$; $A = 0{,}045168$; $\alpha = 17604{,}96$.

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
	[5680,217]		17604,96		0
	[5701,342		17539,73		38
	02,470		536,26		39
	03,631		532,69		40
	04.822		529,03		41
	06,043		525,28		42
	07,293]		521,44		43
1	5708,568	17517,52	517,51	+0,01	44
2	09,900	513,44	513,49	−0,05	45
3	11,231	509,36	509,38	−0,02	46
4	12,596	505,18	505,18	0,00	47
5	14,002	500,87	500,89	−0,02	48
6	15,387	496,63	496,51	+0,12	49
7	16,907	491,99	492,04	−0,05	50
8	18,413	487,37	487,47	−0,10	51
9	19,935	482,72	482.82	−0,10	52
10	21,473	478,02	478,08	−0,06	53
11	23,072	473,13	473,25	−0,12	54
12	24,666	468,27	468,32	−0,05	55
13	26,313	463,24	463,31	−0,07	56
14	27,963	458,21	458,21	0,00	57
15	29,681	452,98	453,01	−0,03	58
16	31,426	447,66	447,73	−0,07	59
17	33,164	442,38	442,35	+0,03	60
18	34,954	436,93	436,89	+0,04	61
19	36,783	431,37	431,33	+0,04	62
20	38,658	425,68	425,68	0,00	63
21	40,543	419,95	419,95	0,00	64
22	42,448	414,18	414,12	+0,06	65
23	44,396	408,27	408,20	+0,07	66
24	46,386	402,24	402,20	+0,04	67

Serie II (Fortsetzung).

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
25	5748,395	17396,16	17396,10	+0,06	68
26	50,417	390,04	389,91	+0,13	69
27	52,520	383,69	383,63	+0,06	70
28	54,596	377,41	377,26	+0,15	71
29	56,741	370,94	370,81	+0,13	72
30	58,909	364,40	364,26	+0,14	73
31	61,089	357,83	357,62	+0,21	74
[32]			350,89		75
33	65,625	344,17	344,07	+0,10	76
34	67,903	337,32	337,16	+0,16	77
35	70,243	330,29	330,15	+0,14	78
36	72,607	323,20	323,06	+0,14	79
37	75,021	315,95	315,88	+0,07	80
38	77,434	308,72	308,61	+0,11	81
39	79,848	301,49	301,25	+0,24	82
40	82,366	293,96	293,79	+0,17	83
41	84,924	286,31	286,25	+0,06	84
42	87,471	278,70	278,62	+0,08	85
43	90,077	270,93	270,89	+0,04	86
44	92,686	263,15	263,08	+0,07	87
45	95,340	255,24	255,18	+0,06	88
46	5798,047	247,19	247,18	+0,01	89
47	5800,765	239,11	239,10	+0,01	90
48	03,522	230,92	230,92	0,00	91
49	06,362	222,49	222,65	−0,16	92
50	09,213	214,04	214,30	−0,26	93

Serie III.

$m = 22$; $A = 0{,}0452452$; $\alpha = 17607{,}65$.

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
	[5679,350]		17607,65		0
1	5686,423	17585,75	17585,75	0,00	22
2	87,087	583,69	583,71	−0,02	23
3	87,772	581,58	581,59	−0,01	24
4	88,504	579,33	579,37	−0,04	25
5	89,262	576,98	577,06	−0,08	26
6	90,023	574,63	574,66	−0,03	27
7	90,852	572,07	572,18	−0,11	28
8	91,658	569,57	569,60	−0,03	29
9	92,515	566,91	566,93	−0,02	30
10	93,417	564,14	564,17	−0,03	31
11	94,328	561,33	561,32	+0,01	32
12	95,278	558,41	558,38	+0,03	33
13	96,259	555,38	555,35	+0,03	34
14	97,252	552,33	552,22	+0,11	35
15	98,271	549,19	549,01	+0,18	36
16	5699,364	545,82	545,71	+0,11	37

Serie III (Fortsetzung).

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
17	5700,464	17542,43	17542,31	+0,12	38
18	01,564	539,06	538,83	+0,23	39
19	02,712	535,52	535,26	+0,26	40
20	03,923	531,79	531,59	+0,20	41
21	[5705,210		527,84		42
22	06,463		523,99		43
23	07,746		520,05		44
24	09,056		516,03		45
25	10,399]		511,91		46
26	5711,706	507,90	507,70	+0,20	47
27	13,116	503,58	503,40	+0,18	48
28	14,543	499,21	499,01	+0,20	49
29	15,971	494,84	494,54	+0,30	50
30	17,463	490,27	489,97	+0,30	51
31	18,979	485,64	485,31	+0,33	52
32	20,536	480,88	480,55	+0,33	53
33	22,084	476,15	475,71	+0,44	54
34	23,694	471,23	470,78	+0,45	55
35	25,357	466,16	465,76	+0,40	56
36	27,045	461,01	460,65	+0,36	57
37	28,735	455,86	455,44	+0,42	58
38	30,452	450,63	450,15	+0,48	59
39	32,240	445,19	444,77	+0,42	60
40	34,015	439,79	439,29	+0,50	61
41	35,833	434,26	433,73	+0,53	62
42	[37,869		428,07		63
43	39,764]		422,32		64
44	41,564	416,86	416,49	+0,37	65
45	43,489	411,02	410,56	+0,46	66
46	45,416	405,18	404,54	+0,64	67
47	47,445	399,04	398,43	+0,61	68
48	49,503	392,81	392,24	+0,57	69
49	51,570	386,56	385,95	+0,61	70
50	53,643	380,29	379,57	+0,72	71
51	55,825	373,70	373,10	+0,60	72
52	58,000	367,14	366,54	+0,60	73
53	60,232	360,41	359,89	+0,52	74
54	62,506	353,56	353,14	+0,42	75
55	[64,915]		346,31		76
56	67,115	339,69	339,39	+0,30	77
57	69,443	332,70	332,38	+0,32	78
58	71,843	325,49	325,27	+0,22	79
59	74 218	318,36	318,08	+0,28	80
60	76,698	310,93	310,79	+0,14	81
61	79,206	303,42	303,42	0,00	82
62	81,713	295,91	295,95	−0,04	83
63	84,279	288,24	288,40	−0,16	84
64	86,841	280,59	280,75	−0,16	85

Serie IV.

$m = 59$; $A = 0{,}04582$; $\alpha = 17601{,}00$

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
	[5681,495]		17601,00		0
1	5729,890	17452,34	17452,13	+ 0,21	57
2	31,675	446,91	446,86	+ 0,05	58
3	33,453	441,50	441,50	0,00	59
4	35,232	436,09	436,05	+ 0,04	60
5	37,071	430,50	430,50	0,00	61
6	38,943	424,81	424,87	− 0,06	62
7	40,824	419,10	419,14	− 0,04	63
8	42,732	413,31	413,32	− 0,01	64
9	44,708	407,33	407,41	− 0,08	65
10	46,693	401,31	401,41	− 0,10	66
11	48,696	395,25	395,31	− 0,06	67
12	50,747	389,05	389,13	− 0,08	68
13	52,838	382,72	382,85	− 0,13	69
14	54,895	376,51	376,48	+ 0,03	70
15	57,061	369,97	370,02	− 0,05	71
16	59,228	363,44	363,47	− 0,03	72
17	61,418	356,84	356,83	+ 0,01	73
18	63,631	350,17	350,09	+ 0,08	74
19	65,935	343,24	343,26	− 0,02	75
20	68,271	336,22	336,34	− 0,12	76
21	70,565	329,33	329,33	0,00	77
22	[72,929]		322,23		78
23	75,312	315,08	315,04	+ 0,04	79
24	77,773	307,71	307,75	− 0,04	80
25	80,172	300,52	300,37	+ 0,15	81
26	82,732	292,86	292,91	− 0,05	82
27	[85,246]		285,35		83
28	87,803	277,71	277,69	+ 0,02	84
29	90,404	269,95	269,95	0,00	85
30	93,058	262,04	262,12	− 0,08	86
31	[95,694]		254,19		87
32	98,390	246,17	246,17	0,00	88

Serie V.

$m = 29$; $A = 0{,}0451515$; $\alpha = 17606{,}67$.

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} gemessen	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
	[5679,666]		17606,67		0
1	5691,942	17568,70	17568,70	0,00	29
			566,04		30
			563,28		31
			560,44		32
5	5695,571	557,50	557,50	0,00	33
			554,48		34
			551,36		35
			548,16		36
			544,86		37

Serie V (Fortsetzung).

	λ gemessen	λ⁻¹ gemessen	λ⁻¹ berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
10	5700,796	17541,41	541,47	− 0,06	38
			538,00		39
			534,43		40
			530,77		41
14	05,452	527,10	527,03	+ 0,07	42
			523,19		43
			519,26		44
			515,24		45
			511,13		46
19	12,038	506,89	506,93	− 0,04	47
			502,64		48
			498,26		49
			493,79		50
23	17,785	489,29	489,23	+ 0,06	51
			484,58		52
			479,84		53
			475,01		54
27	24,021	470,24	470,09	+ 0,15	55
			465,08		56
			459,98		57
			454,78		58
31	30,822	449,50	449,50	0,00	59

Serie VI.

$m = 29$; $A = 0{,}043434$; $\alpha = 17610{,}31$.

	λ gemessen	λ⁻¹ gemessen	λ⁻¹ berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
	[5678,492]		17610,31		0
1	5690,297	17573,78	17573,78	0,00	29
			571,22		30
			568,57		31
			565,83		32
5	93,832	562,86	563,01	− 0,15	33
			560,10		34
			557,10		35
8	96,700	554,02	554,02	0,00	36
			550,85		37
			547,59		38
			544,25		39
			540,82		40
			537,30		41
			533,69		42
			530,00		33
			526,22		44
			522,36		45
18	5708,259	518,48	518,40	+ 0,08	46
			514,36		47
			510,24		48
			506,02		49

Serie VI (Fortsetzung).

	λ gemessen	λ−8 gemessen	λ−8 berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
22	5713,721	17501,73	17501,73	0,00	50
			497,34		51
			492,86		52
			488,30		53
			483,66		54
			478,92		55
28	22,816	473,91	474,10	−0,19	56
			469,19		57
30	25,990	464,23	464,20	+0,03	58
			459,12		
			453,95		60
33	31,128	448,57	448,69	−0,12	61
			443,35		62
35	34,649	437,86	437,92	−0,06	63
			432,40		64
			426,80		65
38	40,162	421,11	421,11	0,00	66
			415,33		
			409,47		
			403,52		

Tabelle 4.

gemessen		berechnet		Differenz gemessen, berechnet	
λ	λ−8	λ	λ−8	λ	λ−8
		aus Ia			
5678,556	17610,11	5678,676	17609,74	0,120	0,37
		aus I			
		5679,533	17607,08	0,977	3,03
		aus II			
		5680,217	17604,96	1,661	5,15
		aus III			
		5679,350	17607,65	0,794	2,46
		aus IV			
		5681,496	17601,00	2,940	9,11
		aus V			
		5679,666	17606,67	1,110	3,44
		aus VI			
		5678,492	17610,31	0,064	0.20

linke Serie II bildet. Die ursprüngliche rechte Komponente der Paare geht mit etwas verminderter Intensität weiter. Wir haben also statt der Paare jetzt überall drei Linien von mittlerer Intensität aus den Serien II, I und III und zwischen diesen Triplets bald die eine, bald die andere schwache Komponente aus V und VI. Kurz bevor die meßbaren Glieder von V verschwinden, tritt in der Gruppe der drei Linien rechts von der ersten noch eine vierte Linie auf; sie bildet Serie IV. Nachdem auch VI erloschen ist, gehen II, IV, I und III mit ziemlich gleicher, aber immer mehr abnehmender Intensität auf die Natriumlinien zu. Am längsten bleiben die Serien I und II sichtbar. Sie sind die stärksten der ganzen Bande. Wie Tafel II zeigt, bleiben sie im ganzen Verlauf der Bande sehr nahe zusammen. Infolgedessen fällt ihr Anfang bei der vorhandenen Dispersion übereinander. Die 14 ersten gemessenen Glieder der Serie I sind doppelt gedeckte Linien. Erst bei dem Gliede mit der Ordnungszahl 40 trennen sich beide Serien. Denn, wie Tabelle 3 zeigt, fallen für die Glieder mit den Ordnungszahlen 38 und 39 die berechneten eingeklammerten Wellenlängen der Serie II mit den gemessenen der Serie I innerhalb der Beobachtungsfehler zusammen.

Tafel II läßt auch unmittelbar erkennen, daß die sechs Serien in sehr verschiedenem Maße zur Berechnung des Bandenkopfes geeignet sind. Wegen der Abweichungen vom Deslandresschen Gesetze wird man offenbar den besten Wert aus denjenigen Serien erhalten, die in ihrem Verlaufe dem Kopfe am nächsten kommen und besonders dann, wenn man nur das der Kante benachbarte Stück berücksichtigt. In Tabelle 4 habe ich die aus den verschiedenen Serien berechneten Zahlen für den Kopf der Bande zusammengestellt. Den genauesten Wert liefert Serie VI. Sehr nahe kommt dem gemessenen Werte auch der aus Serie Ia berechnete, die, wie schon erwähnt, nur die ersten 29 Glieder der Serie I umfaßt. Berücksichtigt man den ganzen Verlauf von I, so ist die Übereinstimmung schon weniger gut. Serie V gibt eine ähnliche Abweichung. Noch größer ist diese bei der weiter vom Bandenkopf beginnenden Serie II. Serie III, deren Anfang der Kante näher liegt, als der von II, zeigt wieder etwas bessere Übereinstimmung. Den schlechtesten Wert gibt naturgemäß Serie IV, deren gemessenes Stück am weitesten vom Kopfe entfernt liegt. Das Aussehen der Platte nun, die nur einen einzigen starken und scharfen Kopf der Bande λ 5678,5 erkennen läßt, legt den Schluß nahe, daß die Abweichungen in der Tabelle 4 nur von Fehlern bei der Extrapolation

herrühren, und daß tatsächlich die sechs Serien von einem einzigen Kopfe ausgehen.

Aus der graphischen Darstellung in Tafel II kann man weiter entnehmen, daß die zu einem Kopfe gehörenden sechs Serien einander nahezu gleich sind. Jedoch lassen sie sich, als starre Gefüge gedacht, nicht vollständig zur Deckung bringen. Die anfängliche Divergenz der Kurven geht nach dem Ende zu in eine deutliche Konvergenz über.

Von der Bande λ 5461,5 habe ich noch die beiden stärksten Serien gemessen. Wegen der hohen Zahl der Glieder — die eine umfaßt 85, die andere 99 Linien — sind diese Serien noch geeigneter als die bisher betrachteten eine eventuelle Abweichung vom Deslandresschen Gesetze im Sinne Thieles erkennen zu lassen. Dann bieten sie auch den interessanten Fall, daß sich zwei Serien in ihrem Verlaufe gegenseitig überholen. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tabelle 5. Serie VIIa enthält die ersten 41 Glieder der Serie VII, VIIIa die ersten 49 der Serie VIII. Für ein kurzes Stück der Serien ist die Übereinstimmung mit Deslandres noch ganz leidlich, wie VIIa und VIIIa zeigen. Dagegen weisen VII und besonders VIII wieder sehr große Abweichungen auf. Der Verlauf der Abweichungen bei diesen vier Serien ist nicht ganz so regelmäßig, wie bei den sechs Serien der Tabelle 3. Es wird dies durch die geringere Schärfe der Linien der Bande λ 5461,5 zu erklären sein. Die gegenseitige Überholung der beiden Serien VII und VIII findet statt in den Gliedern mit der Ordnungszahl 71 bis 80. Die zugehörigen gemessenen Linien der Serie VIII sind also doppelt gedeckte Glieder. Das Verhalten dieser Serien läßt noch einen interessanten Schluß zu auf den Verlauf der Serien I und II der Tabelle 3. Wie oben erwähnt, fallen diese Serien in ihrem Anfange zusammen und trennen sich erst bei dem Gliede mit der Ordnungszahl 40. Diese Überlagerung braucht nun nicht so stattzufinden, daß sich die beiden Serien vom 40. Gliede ab rückwärts einander immer mehr nähern und in Wahrheit erst beim Bandenkopfe zusammenfallen; es ist vielmehr wahrscheinlich, daß sie sich innerhalb der ersten 40 Glieder in ähnlicher Weise überholen wie die Serien VII und VIII, nur daß dies bei der vorhandenen Dispersion nicht mehr bemerkbar wird.

Die aus den vier Serien der Tabelle 5 berechneten Werte für den Bandenkopf finden sich in Tabelle 6. Die Annäherung an den gemessenen Wert ist ähnlich wie in Tabelle 4.

Tabelle 5.

Serie VII.

$m = 20$; $A = 0{,}0485205$; $\alpha = 18306{,}37$.

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
1	5468,376	18286,96	18286,96	+ 0,00	20
2	68,991	284,91	284,97	− 0,06	21
3	69,665	282,66	282,88	− 0,22	22
4	70,327	280,44	280,70	− 0,26	23
5	71,071	277,96	278,42	− 0,46	24
6	71,792	275,55	276,04	− 0,49	25
7	72,501	273,18	273,57	− 0,39	26
8	73,295	270,53	271,00	− 0,47	27
9	74,116	267,79	268,33	− 0,54	28
10	74,983	264,90	265,56	− 0,66	29
11	75,842	262,03	262,70	− 0,67	30
12	76,747	259,01	259,74	− 0,73	31
13	77,697	255,84	256,68	− 0,84	32
14	78,607	252,81	253,53	− 0,72	33
15	79,644	249,36	250,28	− 0,92	34
16	80,664	245,96	246,93	− 0,97	35
17	81,680	242,58	243,49	− 0,91	36
18	82,725	239,11	239,94	− 0,83	37
19	83,819	235,47	236,30	− 0,83	38
20	84,942	231,73	232,57	− 0,84	39
21	86,095	227,90	228,74	− 0,84	40
22	87,260	224,03	224,81	− 0,78	41
23	88,453	220,07	220,78	− 0,71	42
24	89,757	215,74	216,65	− 0,91	43
25	90,975	211,70	212,43	− 0,73	44
26	92,283	207,36	208,11	− 0,75	45
27	93,587	203,04	203,70	− 0,66	46
28	94,971	198,46	199,19	− 0,73	47
29	96,316	194,00	194,58	− 0,58	48
30	97,740	189,29	189,87	− 0,58	49
31	5499,195	184,48	185,07	− 0,59	50
32	5500,656	179,65	180,17	− 0,52	51
33	02,131	174,78	175,17	− 0,39	52
34	03,677	169,67	170,07	− 0,40	53
35	05,248	164,49	164,88	− 0,39	54
36	06,821	159,30	159,59	− 0,29	55
37	08,451	153,92	154,21	− 0,29	56
38	10,102	148,48	148,73	− 0,25	57
39	11,769	143,00	143,34	− 0,34	58
40	13,464	137,42	137,47	− 0,05	59
41	15,209	131,68	131,69	− 0,01	60
42	16,983	125,85	125,82	+ 0,03	61
43	18,776	119,96	119,86	+ 0,10	62
44	20,607	113,95	113,79	+ 0,16	63
45	22,466	107,85	107,63	+ 0,22	64
46	24,346	101,69	101,37	+ 0,32	65
47	26,270	095,39	095,01	+ 0,38	66
48	28,233	088,96	088,56	+ 0,40	67
49	30,221	082,46	082,01	+ 0,45	68
50	32,225	075,91	075,36	+ 0,55	69
51	34,253	18069,29	068,62	+ 0,67	70

Serie VII (Fortsetzung).

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
			18061,78		71
			054,84		72
			047,80		73
			040.67		74
			033,44		75
			026,11		76
			018,69		77
			011,17		78
			18003,55		79
			17995,84		80
62	5558,951	17989,01	988,03	+ 0,98	81
63	61,394	981,10	980,12	+ 0,98	82
64	63,848	973,17	972,11	+ 1,06	83
65	66,367	665,04	964,01	+ 1,03	84
66	68,902	956,86	955,81	+ 1,05	85
67	71,425	948,73	947,51	+ 1,22	86
68	74,084	940,17	939,12	+ 1,05	87
69	76,747	931,60	930,63	+ 0,97	88
70	79,383	923,13	922,04	+ 1,09	89
71	82,081	914,47	913,35	+ 1,12	90
72	84,874	905,51	904,57	+ 0,94	91
73	87,713	896,41	895,69	+ 0,72	92
74	90,453	887,64	886,71	+ 0,93	93
75	93,300	878,53	877,64	+ 0,89	94
76	96,217	869,21	868,47	+ 0,74	95
77	5599,154	859,84	859,20	+ 0,64	96
78	5602,079	850,52	849,84	+ 0,68	97
79	05,008	841,19	840,38	+ 0,81	98
80	08,109	831,32	830,82	+ 0,50	99
81	11,165	821,61	821,16	+ 0,45	100
82	14,265	811,77	811,41	+ 0,36	101
83	1) 17,446	801,68	801.56	+ 0,12	102
84	20,563	791,81	791,61	+ 0.20	103
85	23,799	781,57	781,57	+ 0,00	104

Serie VIII.

$m = 22$; $A = 0{,}048082$; $a = 18304{,}81$.

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
1	5469,998	18281,54	18281,54	0,00	22
2	70,761	278,99	279,38	— 0,39	23
3	71,412	276,82	277,12	— 0,30	24
4	72,128	274,43	274,76	— 0,33	25
5	72,929	271,75	272,31	— 0,56	26
6	73,734	269,06	269,76	— 0,70	27
7	74,516	266,45	267,12	— 0,67	28
8	75,366	263,62	264,37	— 0,75	29

1) Setzt sich noch weiter fort in den benachbarten Bandenkopf $\lambda = 5617{,}5$, wo aber die Messung zu unsicher wird.

Serie VIII (Fortsetzung).

	λ gemessen	λ⁻⁸ gemessen	λ⁻⁸ berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
9	5476,261	18260,63	18261,54	−0,91	30
10	77,215	257,45	258,60	−1,15	31
11	78,119	254,44	255,58	−1,14	32
12	79,060	251,31	252,45	−1,14	33
13	80,037	248,05	249,23	−1,18	34
14	81,088	244,55	245,91	−1,36	35
15	82,111	241,14	242,50	−1,36	36
16	83,149	237,70	238,99	−1,29	37
17	84,290	233,90	235,38	−1,48	38
18	85,417	230,15	231,68	−1,53	39
19	86,545	226,41	227,88	−1,47	40
20	87,701	222,57	223,99	−1,42	41
21	88,938	218,46	220,00	−1,54	42
22	90,154	214,43	215,91	−1,48	43
23	91,440	210,16	211,72	−1,56	44
24	92,720	205,92	207,45	−1,53	45
25	94,027	201,59	203,07	−1,48	46
26	95,414	196,99	198,60	−1,61	47
27	96,771	192,50	194,03	−1,53	48
28	98,193	187,79	189,37	−1,58	49
29	5499,633	183,03	184,61	−1,58	50
30	5501,098	178,19	179,75	−1,56	51
31	02,549	173,40	174,80	−1,50	52
32	04,118	168,22	169,75	−1,53	53
33	05,660	163,13	164,60	−1,47	54
34	07,291	157,74	159,36	−1,62	55
35	08,931	152,34	154,03	−1,69	56
36	10,507	147,15	148,59	−1,44	57
37	12,158	141,72	143,06	−1,34	58
38	13,879	136,05	137,44	−1,39	59
39	15,591	130,42	131,72	−1,30	60
40	17,343	124,67	125,90	−1,23	61
41	19,104	118,88	119,98	−1,10	62
42	20,909	112,96	113,97	−1,01	63
43	22,756	106,90	107,87	−0,97	64
44	24,638	100,73	101,67	−0,94	65
45	26,447	094,81	095,37	−0,56	66
46	28,504	088,08	088,97	−0,91	67
47	30,472	081,64	082,48	−0,84	68
48	32,473	075,10	075,89	−0,79	69
49	34,502	068,47	069,21	−0,74	70
50	36,571	061,72	062,43	−0,71	71
51	38,628	055,01	055,55	−0,54	72
52	40,742	048,12	048,58	−0,46	73
53	42,885	041,15	041,51	−0,36	74
54	45,046	034,12	034,35	−0,23	75
55	47,267	026,90	027,09	−0,19	76
56	49,533	019,53	019,73	−0,20	77
57	51,815	18012,13	012,28	−0,15	78
	—	—	18004,73		79
	—	—	17997,09		80
	—	—	989,35		81
61	61,191	17981,76	981,51	+0,25	82
62	63,649	973,82	973,57	+0,25	83

Serie VIII (Fortsetzung).

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
63	5566,142	17965,77	17965,55	+0,22	84
64	68,614	957,79	957,42	+0,37	85
65	71,141	949,64	949,20	+0,44	86
66	73,728	941,31	940,88	+0,43	87
67	76,323	932,96	932,46	+0,50	88
68	78,942	924,55	923,95	+0,60	89
69	81,603	916,00	915,35	+0,65	90
70	84,315	907,30	906,64	+0,66	91
71	87,039	898,57	897,85	+0,72	92
72	89,790	889,76	888,95	+0,81	93
73	92,572	880,86	879,96	+0,90	94
74	95,418	871,77	870,87	+0,90	95
75	5598,307	862,54	861,69	+0,85	96
76	5601,167	853,42	852,41	+1,01	97
77	04,114	844,03	843,03	+1,00	98
78	07,075	834,61	833,56	+1,05	99
79	10,109	824,97	823,99	+0,98	100
80	13,140	815,34	814,33	+1,01	101
81	16,220	805,57	804,57	+1,00	102
82	19,337	795,69	794,71	+0,98	103
83	22,478	785,75	784,76	+0,99	104
84	25,620	775,82	774,71	+1,11	105
85	28,852	765,61	764,56	+1,05	106
86	32,153	755,20	754,32	+0,88	107
87	35,419	744,91	743,98	+0,93	108
88	38,789	734,30	733,55	+0,75	109
89	42,095	723,91	723,01	+0,90	110
90	45,575	712,99	712,39	+0,60	111
91	48,964	702,36	701,67	+0,69	112
92	52,430	691,51	690,85	+0,66	113
93	55,982	680,40	679,94	+0,46	114
94	59,513	669,36	668,93	+0,43	115
95	63,022	658,42	657,82	+0,60	116
96	66,749	646,80	646,62	+0,18	117
97	70,431	635,34	635,32	+0,02	118
98	74,107	623,92	623,92	+0,00	119
99[1])	77,818	612,40	612,43	−0,03	120

Serie VIIa.

$m = 22$; $A = 0{,}0462143$; $\alpha = 18309{,}33$.

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
1	5468,376	18286,96	18286,96	0,00	22
2	68,991	284,91	284,88	+0,03	23
3	69,665	282,66	282,71	−0,05	24
4	70,327	280,44	280,44	0,00	25
5	71,071	277,96	278,09	−0,13	26

[1]) Serie VIII läßt sich nicht mehr weiter verfolgen wegen des **starken** Kopfes λ 5678,5.

Serie VIIa (Fortsetzung).

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
6	5471,792	18275,55	18275,64	−0,09	27
7	72,501	273,18	273,10	+0,08	28
8	73,295	270,53	270,46	+0,07	29
9	74,116	267,79	267,73	+0,06	30
10	74,983	264,90	264,92	−0,02	31
11	75,842	262,03	262,00	+0,03	32
12	76,747	259,01	259,00	+0,01	33
13	77,697	255,84	255,90	−0,06	34
14	78,607	252,81	252,72	+0,09	35
15	79,644	249,36	249,43	−0,07	36
16	80,664	245,96	246,06	−0,10	37
17	81,680	242,58	242,59	−0,01	38
18	82,725	239,11	239,04	+0,07	39
19	83,819	235,47	235,38	+0,09	40
20	84,942	231,73	231,64	+0,09	41
21	86,095	227,90	227,81	+0,09	42
22	87,260	224,03	223,88	+0,15	43
23	88,453	220,07	219,86	+0,21	44
24	89,757	215,74	215,74	0,00	45
25	90,975	211,70	211,54	+0,16	46
26	92,283	207,36	207,24	+0.12	47
27	93,587	203,04	202,85	+0,19	48
28	94,971	198,46	198,37	+0,09	49
29	96,316	194,00	193,79	+0,21	50
30	97,740	189,29	189,12	+0,17	51
31	5499,195	184,48	184,36	+0,12	52
32	5500,656	179,65	179,51	+0,14	53
33	02,131	174,78	174,57	+0,21	54
34	03,677	169,67	169,53	+0,14	55
35	05,248	164,49	164,40	+0,09	56
36	06,821	159,30	159,18	+0,12	57
37	08,451	153,92	153,86	+0,06	58
38	10,102	148,48	148,46	+0,02	59
39	11,769	143,00	142,96	+0,04	60
40	13,464	137,42	137.36	+0,06	61
41	15,209	131,68	131,68	+0,00	62

Serie VIIIa.

$m = 24$; $A = 0{,}046239$; $a = 18308{,}17$.

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
1	5469,998	18281,54	18281,54	0,00	24
2	70,761	278,99	279,27	+0,28	25
3	71,412	276,82	276,92	−0,10	26
4	72,128	274,43	274,47	−0,04	27
5	72,929	271,75	271,92	−0,17	28
6	73,734	269,06	269,29	−0,23	29
7	74,516	266,45	266,56	−0,11	30
8	75,366	263,62	263,74	−0,12	31
9	76,261	260,63	260,82	−0,19	32
10	77,215	257,45	257,82	−0,37	33

Serie VIIIa (Fortsetzung).

	λ gemessen	λ^{-8} gemessen	λ^{-8} berechnet	Differenz gemessen, berechnet	Ordnungszahl
11	5478,119	18254,44	18254,72	— 0,28	34
12	79,060	251,31	251,53	— 0,22	35
13	80,037	248,05	248,25	— 0,20	36
14	81,088	244,55	244,87	— 0,32	37
15	82,111	241,14	241,40	— 0,26	38
16	83,149	237,70	237,84	— 0,14	39
17	84,290	233,90	234,19	— 0,29	40
18	85,417	230,15	230,45	— 0,30	41
19	86,545	226,41	226,61	— 0,20	42
20	87,701	222,57	222,68	— 0,11	43
21	88,938	218,46	218,65	— 0,19	44
22	90,154	214,43	214,54	— 0,11	45
23	91,440	210,16	210,33	— 0,17	46
24	92,720	205,92	206,03	— 0,11	47
25	94,027	201,59	201,64	— 0,05	48
26	95,414	196,99	197,15	— 0,16	49
27	96,771	192,50	192,58	— 0,08	50
28	98,193	187,79	187,90	— 0,11	51
29	5499,633	183,03	183,14	— 0,11	52
30	5501,098	178,19	178,29	— 0,10	53
31	02,549	173,40	173,34	— 0,06	54
32	04,118	168,22	168,30	— 0,08	55
33	05,660	163,13	163,17	— 0,04	56
34	07,291	157,74	157,94	— 0,20	57
35	08,931	152,34	152,63	— 0,29	58
36	10,507	147,15	147,22	— 0,07	59
37	12,158	141,72	141,71	+ 0,01	60
38	13,879	136,05	136,12	— 0,07	61
39	15,591	130,42	130,43	— 0,01	62
40	17,343	124,67	124,65	+ 0,02	63
41	19,104	118,88	118,78	+ 0,10	64
42	20,909	112,96	112,81	+ 0,15	65
43	22,756	106,90	106,76	+ 0,14	66
44	24,638	100,73	100,61	+ 0,12	67
45	26,447	094,81	094,36	+ 0,45	68
46	28,504	088,08	088,03	+ 0,05	69
47	30,472	081,64	081,60	+ 0,04	70
48	32,473	075,10	075,08	+ 0,02	71
49	34,502	068,47	068,47	+ 0,00	72

Tabelle 6.

Gemessen		Berechnet		Differenz gemessen, berechnet	
λ	λ^{-8}	λ	λ^{-8}	λ	λ^{-8}
		aus VIIa			
5461,580	18309,72	5461,696	18309,33	0,116	0,39
		aus VIIIa			
		5462,042	18308,17	0,462	1,55
		aus VII			
		5462,579	18306,37	0,999	3,35
		aus VIII			
		5463,045	18304,81	1,465	4,91

Tabelle 7.

Konstanten der Deslandresschen Gleichungen.

Serie	A	α	Berechnet aus den Gliedern mit der Ordnungszahl		
I	0,046168	17607,08	20	54	89
Ia	0,043813	17609,74	17	31	45
II	0,045168	17604,26	47	67	91
III	0,0452452	17607,65	22	55	82
IV	0,04582	17601,00	59	75	88
V	0,0451515	17606,67	29	42	59
VI	0,043434	17610,31	29	50	66
VII	0,0485205	18306,37	20	68	104
VIII	0,048082	18304,81	22	76	119
VIIa	0,0462143	18309,33	22	44	62
VIIIa	0,046239	18308,17	24	48	72

Eine Entzifferung der übrigen schwachen Serien der Bande λ 5461,5 bietet wegen der schon erwähnten geringen Schärfe der Linien und der störenden Überlagerung anderer Köpfe zu große Schwierigkeiten. Die Serien VII und VIII sind ähnlich gebaut wie die Serien I bis VI der Tabelle 3, wie ein Vergleich der Werte für A in der Zusammenstellung der Konstanten der Deslandresschen Gleichung in Tabelle 7 schließen läßt. Eine Andeutung für eine Fortsetzung der Serien im Sinne Thieles ist in keiner der acht gemessenen Serien vorhanden.

Mit Vorliegendem dürfte die Struktur des Bandenspektrums des Bleies im wesentlichen aufgeklärt sein. Ein weiteres Eindringen in den Bau dieses interessanten Spektrums würde die Anwendung einer noch stärkeren Dispersion erfordern.

Zum Schlusse meiner Arbeit bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. H. Kayser,

für die Anregung zu vorliegender Arbeit und das stete freundliche Entgegenkommen bei ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I u. II. Leipzig 1900 u. 1902.

H. Kayser, Spektralanalyse. Springer, Berlin 1883.

H. Deslandres, Spectre du pôle négatif de l'azote. Loi général de répartition des raies dans les spectres de bandes. Compt. Rend. **103.** 375—379. 1886.

H. Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes communes à plusieurs spectres de bandes. Analogie avec le loi de succession des sons d'un corps solide. Compt. Rend. **104.** 972—976. 1887.

H. A. Rowland, A preliminary table of the solar spectrum wave-lengths. Chicago.

A. Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einzelnen Körper. Pogg. Ann. **121.** 459—488. 1864.

M. E. Diacon, Recherches sur l'influence des éléments électronégatifs sur le spectre des metaux. Ann. chim. phys. [4] **6.** 5—25. 1865.

J. Plücker u. J. W. Hittorf, On the Spectra of Ignited Gases and Vapours, with especial regard to the different Spectra of the same elementary gaseous substance. Phil. Trans. **155.** I. 1—29. 1865.

Lecoq de Boisbaudran, Sur quelques spectres métalliques. Compt. Rend. **77.** 1152—1154. 1873.

Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Gauthier-Villars, Paris 1874.

J. Norman Lockyer, Researches in Spectrum-Analysis in connexion with the Spectrum of the Sun. Phil. Trans. **163.** 639—658. 1873.

G. D. Liveing u. J. Dewar, On the Ultra-Violet Spectra of the Elements. Phil. Trans. **174.** I. 187—222. 1883.

G. Ciamician, Über die Spektren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen. Wiener Ber. **76.** II. 499—517. 1877.

W. N. Hartley, Flame Spectra at High Temperatures. Phil. Trans. **185.** I. 161—212. 1894.

W. N. Hartley, An Investigation of the connexion between band and line spectra of the same metallic elements. Trans. Dublin Soc. [2] **9.** 85—138. 1908.

W. N. Hartley u. Hugh Ramage, On the Occurence of Gallium in the Clay-ironstone of the Cleveland District of Yorkshire. Proc. Roy. Soc. **60.** 393 bis 407. 1897.

O. Vogel, Über die Anwendung der Leuchtgas-Sauerstoffflamme zur spektralanalytischen Mineraluntersuchung. Zeitschr. f. anorg. Chemie. **5.** 42—62. 1894.

E. Wiedemann, Über Verbindungsspektren. Festschrift, L. Boltzmann gewidmet. S. 826—831. 1904.

A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas der Emissionsspektra der meisten Elemente. Fischer, Jena 1905.

Ch. M. Olmsted, Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen. Inaug.-Dissertation. Bonn 1906. — Zeitschr. f. wiss. Phot. **4.** 255—333. 1906.

T. N. Thiele, On the law of spectral series. Astrophys. Journal. **6.** 65 bis 76. 1897.

Messungen am Silberspektrum.

Von

Franz Joseph Kasper.

Vorliegende Arbeit über das Silberspektrum, die auf gütige Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Kayser im Physikalischen Institut der Universität Bonn angefertigt worden ist, hat zum Zweck, zunächst die Lücken auszufüllen die von den älteren Untersuchungen gelassen wurden, dann aber auch definitive Werte für die bisher gefundenen Linien namentlich im Bogenspektrum zu ermitteln, eine Arbeit, die besonders deshalb nötig wird, weil auf dem letzten Kongreß der International Union for cooperation in solar research (1910) beschlossen ist, die Mittelwerte der von Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund ermittelten Wellenlängen als Normalen definitiv festzulegen. Im Anhange finden sich dann noch Messungen am Funkenspektrum.

Bisherige Arbeiten über das Silberspektrum.

Die Untersuchungen über das Funkenspektrum sind bei weitem zahlreicher als die des Bogenspektrums des Silbers. Die ersten Messungen des Silberfunkens nach einer willkürlichen Skala finden sich bei Huggins; er beschränkt sich auf den sichtbaren Teil. Es folgt bald eine Arbeit von Thalén, der noch die Angaben von Wellenlängen hinzufügt. Mitcherlich findet, daß Silberlinien auftreten, wenn man Cyansilber in Sauerstoffflamme verbrennt. Dann stellt Liveing und Dewar Beobachtungen an über die Umkehrung einiger Silberlinien im Bogen. Lecoq de Boisbaudran stellt fest, daß bei Silberelektroden ein mäßig starker Funken nur die Luftlinien ergebe. Er untersucht darauf den Funken nach Lösungen des Nitrates. Hartley und Adeney veröffentlichen eine Liste in Wellenlängen von 354 bis 211 $\mu\mu$. Mc Clean gibt uns eine Photographie des Silberfunkens, an der man mit Hilfe einer Skala die Wellenlängen ablesen kann; doch erkennt man hier nur die starken Linien. Ferner sind zu erwähnen die Veröffentlichungen von Eder und Valenta, die den Funken von 604 bis 197 $\mu\mu$ untersuchen und die von Exner und Haschek die den kurzwelligen Teil sowohl des Funkens wie auch des Bogens angeben. Die ersten voll-

ständigen Angaben für das Bogenspektrum finden wir bei Kayser und Runge, die auch Gesetzmäßigkeiten erkennen. Dann seien noch kurz erwähnt die Arbeiten von Lockyer und Roberts und von Liveing und Dewar, die Silber im Kalkblock verbrennen und nur wenige Linien aus dem sichtbaren Teil des Spektrums finden. Hagenbach und Konen veröffentlichen in ihrem Atlas der Emissionsspektren eine Photographie des Funken- und Bogenspektrums mit beigegebener Wellenlängenskala. Arons untersucht den Bogen in Stickstoffatmosphäre, wobei er feststellt, daß der Bogen sehr schlecht brennt. Stellen wir noch einmal die wichtigsten Arbeiten über die Linienspektra zusammen, so haben wir für den Funken:

Huggins	von 6371 bis 5207.
Thalén	von 6037 bis 4475.
Eder und Valenta	von 6037 bis 1937.
Exner und Haschek	von 4673 bis 2106.
Hartley und Adeney	von 3541 bis 2112.

Dazu kommt noch eine soeben veröffentlichte, ebenfalls in Bonn angefertigte Arbeit von Wagner über das ultraviolette Luftspektrum (von $\lambda = 4100$ an abwärts). Wagner untersucht das Luftspektrum bei Kupfer-, Aluminium- und Silberelektroden und gibt auch die Spektren dieser Elemente an. — Für den Bogen finden sich nur zwei Arbeiten, die genaue und erschöpfende Angaben machen, die von

	Kayser und Runge	von 5667 bis 2246,
und von	Exner und Haschek	von 4668 bis 2209.

Wie die Literatur zeigt, sind bis jetzt im roten Teil des Silberspektrums wenige genaue Messungen vorgenommen worden, abgesehen von den älteren Messungen, die sich wie schon bemerkt auf Beobachtungen mit dem Auge stützten. Während im violetten Teil frühzeitig die Photographie benutzt werden konnte, blieb der rote Teil lange Zeit vernachlässigt, bis es gelang, Platten herzustellen, die auch für den roten Teil des Spektrums hinreichende Empfindlichkeit besitzen. Das Verfahren gewöhnliche Platten selbst zu sensibilisieren, ist immerhin noch sehr umständlich und zeitraubend. Dazu kommt noch der Übelstand, daß sie sich nur wenige Tage halten und dann wieder ihre Empfindlichkeit verlieren. Es ist deshalb als großer Erfolg zu begrüßen, daß die englische Firma

Wratten & Wainright Platten in den Handel bringt, die bis $\lambda = 7600$ empfindlich sind und diese Empfindlichkeit monatelang behalten.

Methode.

Während Kayser und Runge sowohl wie Exner und Haschek zur Erzeugung des Bogens Silber auf Kohle verdampften, bin ich dazu übergegangen, Stäbe chemisch reinen Silbers von 8 mm Durchmesser als Elektroden zu verwenden, um zu vermeiden, daß Kohlebanden einen Teil der Silberlinien verdeckten. Zunächst handelte es sich darum, für den Silberbogen einen geeigneten Strom auszuprobieren, da Silber bei verhältnismäßig schwachem Strom seine Schmelztemperatur schon bald erreicht und deshalb nach kurzer Zeit abschmilzt. Ich nahm zuerst Batteriestrom von 72 Volt und 6—7 Ampère. Dabei brannte der Bogen bei einem Elektrodenabstand von etwa 1—2 mm nur etwa 5—10 Sekunden, so daß er also pro Minute etwa 5—10 mal neu angezündet werden mußte. Auch ein Strom von 90 Volt und gleicher Intensität gab vorab keine besseren Resultate, auch war es mir nicht möglich die Intensität des Stromes zu erhöhen, denn wiederholt ist mir bei 90 Volt und nicht ganz 8 Ampère die eine Elektrode durchgeschmolzen. Da die Elektroden nach einer so kurzen Brenndauer kaum einen Materialverlust erlitten haben konnten, so war ihr vergrößerter Abstand unmöglich die Ursache des Verlöschens. Es lag daher die Vermutung nahe, daß Mangel an Sauerstoff ein Weiterbrennen verhinderte. Ich suchte also dem Bogen frische Luft dadurch zuzuführen, daß ich ihn in einen Abzug mit Ventilator bzw. brennender Gasflamme brachte. Es gelang mir dabei in einem Falle den Bogen während einer Expositionszeit von 40 Minuten ununterbrochen brennen zu lassen. Im allgemeinen erlosch er jedoch auch bei diesem Hilfsmittel nach etwa 20—25 Minuten. Es ist dies immerhin ein bedeutender Fortschritt. Infolgedessen wird es sich bei obiger Stromkombination ermöglichen lassen, andere Stoffe, statt wie bisher auf Kohle, in Zukunft auf Silber zu verbrennen, da dann statt des störenden Bandenspektrums der Kohle nur das verhältnismäßig linienarme Silberspektrum auftritt. Soeben ersehe ich aus einer gerade veröffentlichten Arbeit von Duffield, der den Bogen bei verschiedenen Drucken untersucht, daß auch bei seinen Versuchen der Bogen stets dann besser brannte, wenn der Zylinder mit frischer Luft gefüllt war. Auch Duffield führt die längere Brenndauer —

im Maximum übrigens nur eine Minute — auf den größeren Sauerstoffvorrat zurück. Meine Aufnahmen wurden an einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch (1 inch = 2,54 cm) gemacht. Die Justierung wurde in der von Kayser (Spektroskopie I) angegebenen Weise vorgenommen. Mit Ausnahme des ultravioletten Teiles (von $\lambda = 2500$ an abwärts) wurden alle Aufnahmen in der II. Ordnung gemacht, um durch größere Dispersion erhöhte Genauigkeit der Messungen zu ermöglichen. Dabei mußte im roten Teil, wo das Ultraviolett der III. Ordnung mit dem Rot der II. Ordnung zusammenfällt, ein Lichtfilter angewandt werden; als solches diente eine Kaliumbichromatlösung (etwa 3 mm dick). Die Belichtungszeiten schwanken zwischen 10 Minuten im kurzwelligen und 2 Stunden im roten Teil. Als Platten wurden benutzt im roten Teil (von $\lambda = 5500$ an aufwärts) die rotempfindlichen Platten von Wratten und Wainright, für die übrigen Aufnahmen orthochromatische, bzw. gewöhnliche Platten von Schleussner.

Messungen.

Die Messungen wurden auf einer Teilmaschine in der von Kayser (Spektroskpie I) angegebenen Weise gemacht. Als Normalen dienten dabei von $\lambda = 6494$ bis $\lambda = 4134$ die neuen internationalen; unterhalb $\lambda = 4134$ die Fabryschen. Die Wellenlängen unterhalb $\lambda = 2373$ wurden durch Extrapolation gefunden. Die Werte für die Wellenlängen der umgekehrten Linien habe ich festgestellt, indem ich beide Kanten maß und daraus die Mittel nahm. Das von Exner und Haschek angegebene Paar $\lambda = 4213{,}2$ und $\lambda = 4211{,}0$ scheint mir dabei mit der von Kayser und Runge angegebenen Umkehrlinie $\lambda = 4212{,}1$ identisch zu sein. Die von Kayser und Runge in Umkehrung gefundene Linie $\lambda = 6465$, die dort sehr unscharf ist, fand sich bei mir als einfache scharfe Linie. Um die Linien der Verunreinigungen zu eliminieren, wurden die Tabellen der Spektren der Elemente von Exner und Haschek und, wo diese nicht ausreichten, Kaysers Handbuch der Spektroskopie Bd. V zu Rate gezogen und sorgfältig mit ihnen verglichen.

Ergebnisse.

Im langwelligen Teil konnte ich nur wenige der von Kayser und Runge gemessenen Linien wiederfinden, während mir im kurzwelligen Teil nur wenige Linien fehlen. Die Linien der genannten

Autoren waren alle unscharf, so daß die Messungen keinen großen Wert hatten. Dafür waren die Linien, die ich fand, so scharf, daß sich eine genaue Messung durchführen ließ. Bekanntlich ändern sich die Spektren je nach den Bedingungen, unter denen sie erzeugt werden; dabei kommen in Frage: Spannung und Intensität des Stromes, das Medium, worin der Bogen brennt, der Druck bei dem die Untersuchungen gemacht werden. Ich habe darum die Belichtungszeiten bis zu 4 Stunden ausgedehnt, Silberpulver auf Kohleelektroden verdampft und städtischen Strom von 220 Volt und 7 bis 8 Ampère gebraucht. Der einzige Erfolg war, daß die Linien kräftiger geschwärzt wurden, ohne daß neue Linien auftraten. Da Herr Geh. Reg.-Rat Kayser mir in liebenswürdiger Weise die Platten zur Verfügung stellte, an denen er seine Messungen vorgenommen hatte, so machte ich den Versuch die Messungen zu wiederholen. Leider war im Laufe der Zeit das Eisenspektrum an den meisten Stellen so unscharf geworden, daß — ganz abgesehen von der Breite und Unschärfe der Linien — neue Messungen sich nicht durchführen ließen. Nur bei fünf Linien konnte ich hinreichende Genauigkeit erreichen. Sie sind in der Tabelle mit einem * versehen. Die mit zwei ** versehenen Linien sind mit Hilfe einer Korrektionstabelle vom Rowlandschen System auf das internationale reduziert. Diese Tabelle wurde erhalten, indem man zwischen je 100 A.-E. die Mittel aus den Differenzen der alten Normalwerte gegen die neuen nahm. Da alle von mir nicht gefundenen Linien sehr unscharf waren, so genügt bei ihnen die Genauigkeit von 0,01 A.-E., womit dieses Verfahren gerechtfertigt erscheint. Die Genauigkeit meiner Messungen betrug 0,001 bis 0,004 A.-E. je nach der Schärfe der Linien. Die mit W bezeichneten Linien zeigten sich als breite Wische von 1 Å.-E. Ausdehnung. Sie konnten nur auf ganze A.-E. gemessen werden. Die mit u bezeichneten Linien waren so unscharf, daß sie sich nur auf Hundertstel Å.-E. messen ließen.

Als Verunreinigungen fanden sich: Fe, Ba, Ca, Cu.

Anhang.

Der langwellige Teil des Funkenspektrums des Silbers.

Die Untersuchungen des Funkenspektrums des Silbers konnten auf den langwelligen Teil beschränkt bleiben, weil eben erst die Arbeit von Wagner erschienen ist, wie ich oben bereits erwähnt habe.

Tabelle 1.
Das Bogenspektrum.

Kayser und Runge		Exner und Haschek		Kasper	
5667,72	4 U	—		*5667,494	
5545,86	4 r	—		*5545,635	
5471,72	6	—		5471,551	6
65,66	10 R	—		65,490	10
36,0	2 U	—		** 34,2	
5333,5	2 r	—		*5333,359	
29,93	4 r	—		* 29,731	
5276,4	1 r	—		*5276,384	
09,25	10 R	—		09,084	10
5123,85	1 u	—		**5123,68	
4993,2	1 U	—		**4993,04	
4888,46	2 u	—		**4888,28	
74,36	4 r	—		** 74,18	
48,33	4 U	—		** 48,15	
4797,0	2 U	—		**4796,81	
4678,04	4 u	—		**4677,87	
68,70	8 r	4668,68	3	68,512	8
16,03	4 U	—		** 15,86	
4556,13	4 U	—		**4555,96	
4476,29	6 r	4476,23	3	4476,093	6
4396,49	2 u	—		**4396,32	
79,45	4 u	4379,4	1 u	** 79,28	
11,28	4 r	—		11,069	3
4212,1	8 R	4213,2	1 u	4212,011	8 R
—		11,0	10	—	
4055,44	6 R	4055,42	50 R	4055,532	10 R
3991,9	1 U	—		—	
81,87	6 r	3981,78	1	3981,618	6
43,1	1 u	—		—	
40,3	1 u	—		—	
14,47	2 U	—		—	
07,63	2 U	—		—	
3841,3	2 r	—		3840,817	2
10,6	2 U	3810,85	2 u	10,9	1 W
—		3766,50	1	—	
3710,1	1 U	—		3710,68	1 U
3681,8	2 v	3682,45	2 u	3682,303	2 U
24,0	1 U	24,4	1 u	—	
—		—		3562,7	1 W
3557,3	1 u	—		—	
47,3	1 u	—		—	
42,67	4 u	—		42,614	4
05,43	1 u	—		—	
01,90	4 u	3502,08	1	01,938	4
3499,65	1 u	—		—	
—		3469,30	1	3469,134	1
3383,00	10 R	3383,02	300 R	3382,921	10 R
27,82	1 u	—		—	
05,77	2 u	—		05,818	1
3280,80	10 R	3280,84	500 R	3280,662	10 R
32,94	4 u	—		32,820	4
—		—		15,752	4
3170,66	4 u	—		—	
30,09	6 u	3130,1	1 u	3130,079	6

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Kayser und Runge		Exner und Haschek		Kasper	
3099,19	2	3099,21	1	3099,111	2
2938,42	6 u	—		2938,490	4
2824,50	8 u	2824,5	2 u	2824,470	6 U
2721,84	4	2721,85	2	2721,866	3
—		—		2660,363	3
2575,70	6 u	—		2575,292	4
—		—		2506,463	1
2447,94	2	—		2447,787	2
37,84	4	2437,83	1	37,672	4
13,26	4	—		13,081	4
2375,1	10 U	2374,75	2 u	2375,055	4 U
—		73,20	1	—	
—		—		57,756	4
31,41	10	—		31,251	4
24,73	4	—		24,558	3
20,31	4	—		20,135	3
17,10	4	—		16,923	3
12,5	8 U	—		—	
09,74	10 R	09,61	3	09,465	4 u
—		—		2279,882	3
2248,79	4	—		48,579	3
46,46	4	—		46,303	4

Tabelle 2.

Das Funkenspektrum.

6610,533	1	?	5648,5	1	?
6563,18	1 br.	Luft	45,6	1	Ag
6482,34	1	„	28	0	„
6379	0	„	23	0	„
31	0	?	11	0	„
6112	0	?	5592	0	Luft
6037	0	Ag	90,6	1	Ag
5975	0	„	70,7	1	„
41	3	Luft	59	0	„
40,31	1	?	52	0	Luft
31,80	2	Luft	43	0	„
28	0	?	35	0	„
5870,5	1	?	30	0	„
55	0	?	25	0	A ?
5798	0	?	20,7	0	Ag
89	0	?	5495,7	1	Luft
78	0	?	94,7	0	Ag
67	0	Luft	89	0	„
47	0	„	79,64	1	Luft
30	0	„	71,5	2 br.	Ag
10,79	1	„	65,5	4 br.	„
5686,20	1	„	24	0	„
79,50	3	„	03,7	2 br.	„
76,01	1	„	00,9	2 br.	Luft
66,58	2	Ag	5209,8	3 br.	Ag

Tabelle 2 (Fortsetzung).

5191	0	Luft	4417,00	1	Luft
79	0	"	14,94	1	"
5045,03	1	"	4396	0	"
05,2	0	"	66,90	1	"
01,44	0	"	51,50	2	"
4874,1	0	Ag	49,46	3	"
03	0	Luft	48,31	1	"
4788	0	Ag	47,47	1	"
79,8	0	Luft	45,59	1	"
09,9	0	"	36	0	"
05,34	0	"	31,9	0	"
02,9	0	"	27	0	"
4699,20	1	"	19,62	1	"
76,24	1	"	17,13	1	"
68,58	1	Ag	11,05	1	Ag
61,63	1	Luft	4241,9	0	Luft
50,82	1	"	37	0	"
49	0	"	28	0	"
43,14	2	"	13	0	Ag
41,80	2	"	11	2 v	"
38,9	1	"	4188,9	0	Luft
30,58	1	"	85	0	"
21,46	1	"	69,39	1	"
13,9	2 u	"	53,53	1	"
07,18	2	"	45,95	1	"
4596,16	2	"	43,86	1	"
90,99	1	"	32,90	1	"
07,62	1	"	21,5	0	"
4476,03	1	Ag	20,33	1	"
68	0	Luft	19,30	2	"
65	0	"	12,06	1	"
52	0	"	10,87	1	"
47,09	1	Ag	04,97	1	"
32	0	Luft	03,25	1	"

Vorversuche.

Die ersten Funkenaufnahmen wurden an einem kleinen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch gemacht. Den Strom lieferte eine Wechselstrommaschine von 110 Volt Spannung. Als Transformator diente ein großer Ruhmkorffscher Funkeninduktor von 600000 m Drahtwicklung und als Kondensator eine Batterie Leydener Flaschen (4—6 Stück). Die Aufnahmen wurden auf orthochromatischen Schleussnerfilms gemacht, die ich vorher mit Isokollösung für Rot sensibilisierte. Trotz 6—9stündiger Belichtung fand sich im Roten kaum eine Spur von Luft- oder Silberlinien. Daß die Sensibilisation gut durchgeführt war, zeigte das Eisenspektrum. Da wurde mir mitgeteilt, daß die Erwerbung eines Resonanzinduktors bevorstehe, mit dem sich bessere Resultate in kürzeren Zeiten erzielen lassen sollten.

Neue Methode.

Tatsächlich war der Erfolg gegenüber der bisherigen Methode so groß, daß ich von $\lambda = 5500$ an aufwärts bereits nach 6stündiger Belichtungszeit am großen Gitter eine brauchbare Aufnahme hatte. Zwischen $\lambda = 4000$ und $\lambda = 5500$ ging die Belichtungszeit auf 4 bis $4^1/_2$ Stunden zurück. Den Strom lieferte auch diesmal die erwähnte Wechselstrommaschine. Bei einem Primärstrom von 12—15 Ampère und einer eigens gebauten Batterie Leydener Flaschen lieferte der Strom den gewünschten Resonanzfunken. Die Aufnahmen wurden in der I. Ordnung, die Messungen wie beim Bogen gemacht; nur wurde hier auch oberhalb $\lambda = 6500$ extrapoliert. Die Linien waren übrigens zum größten Teil so schwach, daß sie mit einer Nadel anpunktiert werden mußten, ehe ich sie messen konnte. Die wenigen starken Linien waren so breit und unscharf, daß auch bei ihnen die Genauigkeit etwa 0,02 bis 0,03 A.-E. beträgt. Bei den anpunktierten Linien, deren Intensität mit 0 angegeben ist, wurden nur ganze Å.-E. angegeben. Die Schwäche und Unschärfe der Linien ist wohl zurückzuführen auf die Eigenschaften des Induktoriums; selbst bei anderthalbfacher Belichtungszeit blieben die Linien so schwach wie vorher. Sämtliche Linien wurden in einer einzigen Tabelle unter Angabe des Ursprungs vereinigt; wo dieser nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, findet sich ein Fragezeichen.

Zum Schlusse dieser Arbeit bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. H. Kayser, für die freundlichen Winke, die er mir gab, und für das Interesse, mit denen er meinen Versuchen gefolgt ist, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Literatur.

H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie **I.** und **V.**

H. Kayser, Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9.** 173—185.

W. Huggins, On the spectra of some of the chemical elements. Phil. Trans. **154.** II. 139—160. 1864.

A. Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121.** 459—488.

R. Thalén, Recherches sur la déterminations des longueurs d'ondes de raies métalliques. Nova acta reg. soc. sc. Upsala (3) **6.** 1868.

W. N. Hartley and W. E. Adeney, Measurements of Wave-lengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances. Phil. Trans. **175.** I. 63—137. 1884.

F. Mc Clean, Comparative photographie spectra of the sun and the metals Monthly. Not. Astron. Soc. **52.** 22—23.

H. Kayser und C. Runge, Über die Spektra der Elemente. Wied. Ann. **46.** 225—243. 1892.

A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektren. Jena 1905.

J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photographie und Spektralanalyse. Wien 1903. 161—213.

Fr. Exner und E. Haschek, Wellenlängentabellen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Bogenspektren der Elemente. **I** u. **II.** Leipzig und Wien 1904.

G. Duffield, The effect of pressure upon arc-spectra. Phil. Trans. A. Vol. **211.** 33—50.

L. Wagner, Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft. Diss. Bonn 1911.

Beobachtungen über anomale Dispersion des Lichtes in Gasen.

Von

W. H. Julius und B. J. van der Plaats.

Mit 2 Tafeln.

Obgleich man jetzt wohl darüber einig ist, daß die anomale Dispersion des Lichtes gewisse astrophysikalische Erscheinungen beeinflussen muß, so sind doch die meisten Astrophysiker der Meinung, ein solcher Einfluß sei nicht allgemeiner oder eingreifender Natur, sondern komme nur in Ausnahmefällen, bei einigen wenigen Linien der Spektra der Himmelskörper, vielleicht zur Geltung.

Um zu entscheiden, ob diese Meinung aufrecht erhalten werden kann, muß man zwei Fragen beantworten. Erstens: Ist anomale Dispersion eine exzeptionelle Erscheinung, oder eine allgemeine, die sich — wenn man nur die Bedingungen richtig wählt — in der Umgebung jeder Absorptionslinie beobachten läßt? Und zweitens: Ist es nach dem heutigen Stande unserer physikalischen und astrophysikalischen Kenntnisse sehr wahrscheinlich, oder nicht, daß sich in den Atmosphären leuchtender Himmelskörper Zustände vorfinden, denen zufolge die Wirkungen der anomalen Dispersion für uns wahrnehmbar werden müssen?

Mit der zweiten Frage werden wir uns in der vorliegenden Mitteilung nicht beschäftigen; sie wurde schon wiederholt besprochen[1]) und wird auch in Zukunft Gegenstand ausführlicher Untersuchungen bleiben.

Was die erste Frage anbetrifft, so hat darüber in gewissem Sinne die Dispersionstheorie bereits entschieden. Nach jener Theorie ist mit selektiver Absorption eine starke Änderung des Brechungsindex in der Nähe des Absorptionsgebietes notwendig verbunden. Alle experimentellen Bestätigungen der Dispersionstheorie gelten somit als Stützen für die Behauptung, daß tatsächlich bei jeder Absorptionslinie anomale Dispersion auftreten muß. Deshalb war auch die Hypothese, welche viele Sonnenphänomene als Folgen anomaler Dispersion betrachtet, schon 1900, als dieselbe von dem einen von uns zuerst ausgesprochen wurde,[2]) völlig erlaubt und nicht unzeitig, obzwar man damals den eigentümlichen Verlauf des Brechungsindex in der Nähe schmaler Absorptionslinien erst für ein paar Metalldämpfe wirklich beobachtet hatte. Seitdem hat sich das unmittelbare Beobachtungsmaterial merklich gehäuft. Aus Untersuchungen von Lummer, Pringsheim, Wood, Ebert, Schön, Puccianti, Geisler, Ladenburg und anderen wissen wir jetzt, daß Hunderte von Spektrallinien Ungleichmäßigkeiten in den Werten der Fortpflanzungsgeschwindigkeit benachbarter Lichtsorten veranlassen in einer Weise, die mit den Folgerungen aus der Dispersionstheorie gut übereinstimmt.

Die Intensität, mit der die Erscheinung hervortritt, ist bei den verschiedenen Linien sehr ungleich, und hängt natürlich auch in hohem Maße von den Versuchsbedingungen ab. Bei einer großen Menge von Linien gelang es sogar bis heute überhaupt nicht, das Phänomen zu beobachten. Aber im Hinblick auf die wohlbegründete Dispersionstheorie ist doch die Voraussetzung, daß gewisse Absorptionslinien oder -banden keine anomale Dispersion veranlassen,[3]) weniger sicher, als die Voraussetzung, daß die Erscheinung sich zeigen wird, sobald man nur die richtigen Bedingungen herzustellen weiß.

Wir beabsichtigen, für mehrere Gase und Dämpfe jene Bedingungen aufzusuchen, und zu erforschen, ob wirklich, in Übereinstimmung mit der Theorie, selektive Absorption immer mit anomaler Dispersion verknüpft ist, oder aber, ob es Ausnahmen gibt, welche dann eine Verbesserung der Dispersionstheorie nötig erscheinen lassen würden.

Die Beobachtungen, über welche wir jetzt kurz berichten wollen, beziehen sich auf Joddampf, Bromdampf und Stickstoffdioxyd. Sie wurden nach einer zuerst von Puccianti,[4]) nachher von Geisler[5]) zu ähnlichen Untersuchungen angewandten Methode ausgeführt. Da unsere Aufstellung bisher eine vorläufige ist, und wir in Zukunft über bessere Hilfsmittel zu verfügen hoffen, beschränken wir uns jetzt auf die folgende kurze Andeutung der benutzten Apparate.

Das Licht einer Bogenlampe von 25 A. wird von einem Jaminschen Interferenzialrefraktor in zwei Bündel zerlegt, deren Abstand 29 mm beträgt. Auf dem Wege des einen Bündels befand sich bei der Untersuchung von Bromdampf und von Stickstoffdioxyd eine 12 cm lange Glasröhre, in welche eine regulierbare Menge des betreffenden Gases eingeführt werden konnte, während das andere Bündel zwei den Verschlußplatten der Röhre an Dicke genau gleiche Spiegelglasplatten durchsetzte. Die Beobachtungen an diesen beiden Stoffen geschahen bei Zimmertemperatur. Joddampf dagegen wurde untersucht bei 53^0 C. Zu dem Zwecke stellte man in die beiden Bündel zwei gleiche Glasröhren von 40 cm Länge, die zusammen von einem elektrischen Ofen (von Heraeus) umschlossen waren, so daß ihre mittleren Teile auf eine Länge von etwa 23 cm gleicher und gleichmäßiger Erhitzung ausgesetzt werden konnten. In der einen Röhre befand sich ein wenig Jod. Beide kommunizierten durch angeschmolzene enge Seitenröhrchen mit der Außenluft.

Die horizontalen Interferenzfransen wurden mittels Linsen scharf eingestellt auf den Spalt des Spektrographen. Als solcher diente für geringe Dispersion ein Apparat von Hilger mit einem Flintglasprisma konstanter Ablenkung; einige Beobachtungen wurden aber bei größerer Dispersion gemacht, und zwar mit Hilfe eines ebenen Rowlandschen Reflexionsgitters (wirksame Oberfläche 8×5 cm, 5600 Linien pro cm) nebst zweier versilberter Hohlspiegel von resp. 150 und 250 cm Fokaldistanz.

Die Tafeln zeigen einige Spektrogramme in vierfacher Vergrößerung. Wenn sich keine selektiv absorbierende Substanz in dem einen der Lichtbündel befand, waren die Interferenzstreifen im Spektrum vollkommen glatt und beinahe horizontal, nur mit zunehmender Wellenlänge sich fächerförmig ausbreitend. Sobald aber das absorbierende Gas eingeleitet ist, wird auf der einen Bahn die Geschwindigkeit gewisser Wellen vergrößert, anderer Wellen verkleinert; dadurch erleiden die Interferenzstreifen stellenweise Ver-

schiebungen, deren Größe mit zunehmender Annäherung an jede Absorptionslinie schnell wächst, so daß sie in verwickelter Weise gezackt erscheinen. Bei der gewählten Anordnung bedeutet ein Umbiegen der Streifen nach unten, daß in dem Dampf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wächst, somit der Brechungsindex abnimmt; eine Umbiegung nach oben bedeutet natürlich das Umgekehrte.

Das erste Spektrum auf Tafel I zeigt die anomale Dispersion, das zweite die Absorption in Joddampf. Nähert man sich, in der Richtung zunehmender Wellenlängen fortschreitend, der scharfen Grenze einer der Absorptionsbanden, so beugen sich die Streifen schroff nach unten und es nimmt also der Brechungsindex schnell ab; innerhalb der Bande scheint der Brechungsindex zuerst ziemlich schnell, dann langsamer zuzunehmen,[6]) um nachher, beim Annähern an die nächste Bande, mit zunehmender Steilheit wieder zu sinken. Dies wiederholt sich bei jeder Bande ohne Ausnahme.

Das Auflösungsvermögen des Hilgerschen Spektrographen reicht nicht aus, um in den Banden des Jodspektrums die einzelnen Linien zu trennen; aber nach Analogie von dem was im Spektrum des Stickstoffdioxyds klar hervortrat (wie sich gleich herausstellen wird), darf man es für wahrscheinlich halten, daß jede Linie in einer Bande des Jodspektrums den Brechungsindex auf ihrer violetten Seite herabsetzt, auf ihrer roten Seite hebt, und daß die scheinbar kontinuierliche Zunahme des Brechungsindex innerhalb jeder Bande aus dem Zusammenwirken der den einzelnen Linien entsprechenden Anomalien hervorgeht. Diese Auffassung — die mit der Dispersionstheorie in Übereinstimmung ist — wird durch unsere mit Stickstoffdioxyd erhaltenen Beobachtungsresultate kräftig gestützt.

Beim Bromdampf hat es uns nicht gelingen wollen, gleich scharfe Anomalien der Dispersion wie bei Joddampf zu photographieren. Wahrscheinlich ist das dadurch zu erklären, daß, wenn man die Mengen der beiden Dämpfe so wählt, daß die Gesamtintensität des durchgelassenen Lichtes für beide ungefähr gleich groß ist, die Intensität weniger stark variiert innerhalb der Banden des Broms als innerhalb derer des Jods. Das Absorptionsspektrum des Joddampfes zeigt stärkere Kontraste als das des Bromdampfes, bei gleicher mittlerer Absorption.

Jedenfalls kann man aber doch aus der Betrachtung des dritten und vierten Spektrums den Schluß ziehen, daß die anomale Dispersion in Bromdampf denselben Charakter trägt wie die in Joddampf.

Tafel II bezieht sich auf Stickstoffdioxyd. Bei der ersten Aufnahme hatte das Gas eine geringe, bei der dritten eine größere Dichte. Das dazwischenstehende Absorptionsspektrum wurde erhalten, indem man das eine der interferierenden Bündel abblendete. Von der Regel, daß jede Absorptionslinie eine Verzerrung der Interferenzstreifen veranlaßt, haben wir bei den Hunderten von Linien des NO_2-Spektrums keine einzige Ausnahme entdecken können. Selbstverständlich ändert sich die Größe der Verzerrung mit der wirksamen Quantität des Gases. So sind in dem ersten Spektrum die Dispersionsanomalien im Rot kaum merkbar; sie nehmen im allgemeinen mit abnehmender Wellenlänge zu (sowie auch das Absorptionsvermögen des NO_2 nach dem Violett hin durchschnittlich wächst); im dritten Spektrum aber, bei der größeren Gasmenge, sind schon im Rot die Anomalien bedeutend, und nehmen in der Richtung nach Violett hin so stark zu, daß jenseits $\lambda = 5000$ Å fast keine horizontalen Streifen mehr zu erkennen sind.

An einigen Stellen, wo sich ziemlich isolierte Linien vorfinden, sieht es aus, als ob das sie umgebende Licht wie scharfe Spitzen tief in die benachbarten Interferenzstreifen hineindringt, aufwärts auf der roten Seite, abwärts auf der violetten Seite der Linie. Gesetzt, die gleiche Erscheinung wiederhole sich in kleinerem Maßstabe bei einer jeden der vielen Linien, die eng beisammenstehend, eine Absorptionsbande im Spektrum darstellen, so muß man erwarten, in jedem einer Bande entsprechenden Bereich die dunklen Interferenzstreifen weniger dunkel, die hellen Streifen weniger hell zu finden. Dieses Verhalten beobachtet man nun tatsächlich an mehreren Stellen der Bilder. Breiten, dunklen Banden des Absorptionsspektrums entsprechen etwas unbestimmte, kontrastarme Teile des Interferenzsystems, während dort, wo die Absorption geringer ist, die Streifen deutlich abwechselnd hell und dunkel sind.

Außerdem beobachtet man, daß in jedem Bereich, wo die Absorptionslinien stark angehäuft sind, der mittlere Brechungsindex mit zunehmender Wellenlänge wächst, daß dagegen überall, wo sich wenige oder keine Absorptionslinien vorfinden, der Index nach Rot zu abnimmt.

Das vierte Bild auf Tafel II ist ein Stück einer mit dem Apparate größerer Dispersion erhaltenen Aufnahme; es umfaßt den Teil des NO_2-Spektrums der auf dem dritten Bilde zwischen *a* und *b* liegt.

Da man in diesem Falle die Expositionsdauer wegen der geringen Lichtstärke auf ungefähr $1\,^1/_2$ Stunden hat bringen müssen,

und die Aufstellung nicht ganz erschütterungsfrei war, so sind auf der Photographie die Einzelheiten nicht so scharf, wie sie sich bei direkter Beobachtung mit dem Okular zeigten. Die meisten Banden waren in feine Linien aufgelöst, und bei jeder gesondert sichtbaren Linie konnte man die Veränderlichkeit des Brechungsindex konstatieren. Das läßt sich sogar an dem reproduzierten Bilde noch ziemlich klar machen. Alle darauf sichtbaren Absorptionslinien des Stickstoffdioxyds sind nämlich schlangenförmig gekrümmt, was dem Umstande zuzuschreiben ist, daß jeder helle Interferenzstreifen dort, wo er eine dunkle Linie des NO_2-Spektrums passiert, die letztere auf der Unterseite nach rechts, auf der Oberseite nach links zu drängen, und also schiefzustellen scheint. Dies beweist, daß die Dunkelheit jener dunkeln Linien nicht ausschließlich auf Absorption, sondern zum Teil auf anomaler Dispersion beruht. Die schlangenförmige Gestalt der Linien ist keine optische Täuschung; denn die Natriumlinie D_2 (D_1, die gut 3 mm weiter nach rechts liegen soll, ist in der Reproduktion unsichtbar), welche im Lichtbogen ihren Ursprung hat, ist scharf und vollkommen gerade, wovon man sich besonders bei schiefer Betrachtung des Bildes leicht überzeugt.[7]) Wir dürfen also als experimentell bewiesen hinstellen, daß Tausende von Linien in den Spektren des Joddampfes, des Bromdampfes und des Stickstoffdioxyds anomale Dispersion des Lichtes veranlassen.

Das Ergebnis dieser Untersuchung befestigt die Theorie, nach welcher selektive Absorption stets mit anomaler Dispersion verknüpft sein soll.

Anmerkungen.

1) W. H. Julius, Physik. Zeitschr. **11.** 56—71. 1910; Astroph. Journ. **31.** 419—429 (1910); Le Radium t. VII, Oct. 1910; Physik. Zeitschr. **12.** 329—338. 1911.

2) W. H. Julius, Physik. Zeitschr. **2.** 348—353, 357—360. 1901.

3) Man vergleiche: Hale und Adams, Astroph. Journ. **30.** 230. 1909.

4) Puccianti, Mem. Spettr. Ital. **33.** 133. 1904; Nuovo Cimento, Ser. V, Vol. IX, 303. 1905.

5) H. Geisler, Zur anomalen Dispersion des Lichtes in Metalldämpfen, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7.** 89. 1909.

6) Man vergleiche: H. Geisler, l. c. S. 108.

7) Auch auf dem oberen Bilde der Tafel II sind die Natriumlinien sichtbar, und außerdem einige helle, dem Lichtbogen entstammende Linien (zwischen 465 und 475 $\mu\mu$ und bei 516 $\mu\mu$); alle diese sind gerade; sie werden nicht, wie die Linien des NO_2, durch die Interferenzstreifen abgelenkt.

Kleine Mitteilungen.

Über das „Weiß“ auf Autochromplatten.

Mit Bezug auf die sehr interessante Abhandlung von A. Forster (diese Zeitschr. **9**. 291. 1911) erlaube ich mir nachstehend einen Passus aus meinem Artikel „Die Lumière'sche Farbenphotographie“ in Reclams Universum 1908, 537 wiederzugeben, der sich mit der Erklärung Forsters deckt.

„ . . . Besonders überraschend ist es, daß das Weiß so schön rein erscheint, an manchen Stellen geradezu blendend, und nur ganz in der Nähe betrachtet zeigt sich an diesen Stellen ein schwaches Flimmern und Irisieren der Farbkörper, welche sich eben in ihrer Gesamtwirkung zu Weiß vereinigen. Überraschend ist das deshalb, weil man sich kaum vorstellen kann, daß eine so ideale Zusammenstellung der drei Grundfarben künstlich möglich ist, daß diese bei ihrer Vereinigung wieder ein schönes Weiß geben und man daher höchstens ein helles Grau erwarten zu können glaubt. Es ist das auch deshalb um so auffallender, weil die durch Abziehen der Bromsilberemulsionsschicht freigelegte Schicht der farbigen Körner tatsächlich in der Durchsicht kein Weiß gibt, sondern nur ein schmutziges Grau, wobei sich die Farbe der Körner unangenehm bemerkbar macht. Es scheint sich demnach bei der Reproduktion des Weiß die Korrektur der Farben selbsttätig einzustellen, was vielleicht in der Weise geschehen könnte, daß die Farbpartikelchen, welche in der Mischung zuviel vorhanden sind, um bei ihrer Zusammenwirkung ein reines Weiß zu geben, bei der nachfolgenden Reduktion durch Überlagerung von metallischem Silber teilweise ausgeschaltet werden. Man kann auch unter dem Mikroskop deutlich sehen, daß an den Stellen, welche bei der Durchsicht mit freiem Auge reines Weiß zeigen, über die einzelnen Farbkörper eine geringe Menge Silberkörner gelagert ist, ein Beweiß, daß bei der ersten Belichtung und nachfolgenden Entwicklung noch eine geringe Menge Bromsilber unverändert geblieben ist, welche erst bei der zweiten Entwicklung zu Silber reduziert wurde.“

Dr. Demeler (Elberfeld).

Referate.

Bücherbesprechungen.

J. Formánek. Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Weg. 2. Aufl. unter Mitwirkung von E. Grandmougin herausgegeben. Teil I: 258 S. mit 19 Textfiguren und 2 Tafeln. Berlin 1908, J. Springer.

Bei der außerordentlich großen Bedeutung der spektralanalytischen Ermittelung von Farbstoffen für Wissenschaft und Technik ist es höchst erfreulich, daß der Verf. sein auf reichster eigener Erfahrung aufgebautes System in einer vollständig umgearbeiteten und stark vermehrten Neuausgabe des bekannten Werkes schildert. Wir werden nach Erscheinen der weiteren Teile näher auf das Buch zurückkommen.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Metzger & Wittig, Leipzig.

X. Band. Ausgegeben im September 1911. Heft 3.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band. 1911. Heft 3.

Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft.

Von

Franz Ludwig Wagner.

Einleitung.

Vorliegende Arbeit ist auf eine gütige Anregung von Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser hin im Physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt und hat zum Zweck die Feststellung des bei Metallfunkenspektren störend auftretenden Luftspektrums.

Erzeugt man Funkenspektra von Metallen, indem man zwischen chemisch möglichst reinen Elektroden des betreffenden Materials einen elektrischen Funken überspringen läßt, so lagert sich neben einigen Linien der unvermeidlichen Verunreinigungen das Spektrum des durchschlagenen Gases, der Hauptsache nach das der Luft, bzw. ihrer Komponenten O und N, wohl auch das von H, A und CO_2 über.

Durch eine solche Überlagerung werden einerseits Linien des zu untersuchenden Materials verdeckt, andererseits das betreffende Spektrum unerwünscht kompliziert. Die Spektren der chemischen Verunreinigungen der betreffenden Metalle lassen sich durch Zuhilfenahme ihrer Tabellen leicht eliminieren. Das müßte natürlich auch für die Komponenten der Luft gelten, doch bedürften ihre Spektra dafür erst einer neuen Bearbeitung.

Neovius[1]) läßt den Funken in atmosphärischer Luft zwischen Al, Cu und Au überspringen und sucht das Luftspektrum heraus.

Dann trennt er diese Linien in zwei Gruppen, indem er den Funken einmal in Stickstoff, dann in Sauerstoffatmosphäre überspringen läßt.

Seine Messungen reichen bis 3703.

Eisig[2]) untersucht das Linienspektrum des Sauerstoffs im Geißlerrohr, seine Messungen reichen bis 2433 A.-E., sind aber infolge zu kurzer Expositionen unvollständig.

Für den violetten Teil kommen dann noch die Messungen von Exner und Haschek[3]) in Betracht, die das Funkenspektrum von Luft bestimmen, dann den Funken in Stickstoffatmosphäre überspringen lassen, um so das N-Spektrum festzustellen, den Rest der Luftlinien als Sauerstoff zu führen. Die Tabelle dafür ist daher unvollständig infolge der Sauerstofflinien, die im Stickstoff auftraten, ohne als Sauerstofflinien erkannt zu werden.

Lunt[4]) untersucht daher Sauerstoff, auf dessen Herstellung er große Sorgfalt verwendet, im Geißlerrohr; seine Messungen sind sehr gewissenhaft und nach Möglichkeit genau, genauer als die von Eisig, obwohl dieser mit einem großen Gitter arbeitet. Die Tabelle Lunts ist sehr vollständig, reicht aber, da er mit Glasspektrograph arbeitet, nur bis 3684 herunter.

Geschichte.[5])

Die Linien der Luft hat man in der Regel so ermittelt, daß man den elektrischen Funken zwischen verschiedenen Metallen übergehen ließ und im wesentlichen die gemeinsamen Linien heraussuchte.

Die verschiedenen Beobachter kommen dabei zu dem Resultat, daß die verschiedenen Metalle die Luftlinien verschieden stark geben, im allgemeinen die leichter verdampfbaren schwächer, daß ferner die Entladungsart von großem Einfluß ist.

Wie Schuster und Hemsalech[6]) zeigen, geht bei der oszillierenden Entladung des kondensierten Funkens die erste Entladung durch Luft, die späteren erfolgen durch den Metalldampf.

Je größer nun die Anzahl der folgenden Oszillationen, desto mehr sei ein Zurücktreten des Luftspektrums zu bemerken.

So hat Hemsalech[6a])*) durch Einführung von Selbstinduktion in dem sekundären Stromkreis das Luftspektrum praktisch ganz beseitigt.

In einer Reihe von Untersuchungen zeigt er, daß bei Einschaltung von Selbstinduktion die Luftlinien verschwinden. Gleichzeitig aber werden die Metallinien geschwächt. Mit gesteigerter Selbstinduktion verschwinden die schwächsten fortschreitend bis zu den stärkeren, die dann eventuell wieder stärker werden können,

*) G. A. Hemsalech, Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles, p. 43 ff. Paris, Libr. Scient. A. Hermann. 1901.

wobei sich bei den verschiedenen Metallen noch verschiedene Modifikationen ergeben.

Kommt es auf vollständige Spektra an, ist also die Selbstinduktion zur Beseitigung des Luftspektrums nicht anwendbar.

Als Entdecker des Luftspektrums kann Angström[7]) gelten, wenn er es auch mit dem von N identifizierte. Bei van der Willigen[8]) finden wir bereits 41 Luftlinien gezählt, sowie die Entdeckung, daß einer Vergrößerung der Funkenstrecke ein Stärkerwerden der Luftlinien entspricht, die dann auch von Pol zu Pol gehen, während von dem Metall ein sogenanntes Polspektrum erscheint, seine Linien erscheinen nur als kurze Spitzen an den Elektroden.

Die ersten Messungen von Luftlinien geschehen durch Kirchhoff[9]) gelegentlich der Messung des Sonnenspektrums, eine umfangreichere Liste gibt Huggins,[10]) die erste Messung nach Wellenlängen Thalén.[11])

Zeichnungen des Luftspektrums geben Stokes,[12]) der das Bild des ultravioletten Teils auf einer Uranglasplatte auffängt, Brasack[13]) und Thalén,[14]) eine Photographie Hagenbach und Konen.[15]

Von den Messungen sind die wichtigsten die von Neovius,[1]) die den Bereich von 5768—3703 A.-E. umfassen, weiter zu erwähnen die von Hemsalech[6a]) (5747—3713) und, neueren Datums, die des roten Teils von Schwetz[16]) und Kretzer[17]) (6563—4779 resp. 6563—5000). Natürlich sind auch hier wieder die schon erwähnten Stickstoff- und Sauerstoffmessungen anzuführen.

Den ultravioletten Teil bringen zuerst Hartley und Adeney[18]) gelegentlich der Bestimmung der Wellenlängen einer großen Anzahl von Elementen im Funkenspektrum mit einem Gitter von Rutherfurd.*) Sie messen nach der ersten Methode von Cornu,**) die dadurch modifiziert wird, daß nicht nur zwei Aufnahmen des direkten Bildes an beiden Enden der Platte gemacht werden, sondern es sind eine größere Anzahl über die ganze Platte verteilt. Sie glauben dadurch, obwohl sie bedeutend größere Teile des Spektrums auf einer Platte photographieren, die Winkelablenkung für alle Linien mit genügender Genauigkeit messen zu können.

Indessen ist ihre Genauigkeit doch sehr mangelhaft, ihre

*) Erstes Metallspiegelgitter, Kayser, H.-B. I, § 307.

**) Kayser, H.-B. I, S. 336, 343ff.

Messungen weichen von modernen um oft mehr als 2 A.-E. ab, wie ihre mittlere Genauigkeit 0,5 A.-E. nicht übersteigt.

Daher identifizieren sie oft auf verschiedenen Platten Linien benachbarter Wellenlängen als gemeinschaftliche Luftlinien, die wir leicht als Metallinien und dem reinen Spektrum angehörig nachweisen können.

Zum Beispiel führen Hartley und Adeney eine ganze Reihe von Linien als Luftlinien, besonders im äußersten ultravioletten Teil, die sie auf einer Indiumplatte gemessen und auf anderen Platten wiederzufinden glaubten, die Kayser und Runge im Indium- oder Kupferbogen (Kupfer kommt in Indium als Verunreinigung vor) führen, also sicher Metallinien sind.

Neuere Messungen des ultravioletten Luftfunkenspektrums liegen nicht vor. Daher versucht meine Arbeit den ultravioletten Teil einer genaueren Untersuchung und Bestimmung zu unterwerfen.

Methode.

Meine Methode ist die schon erwähnte, daß ich die Funkenspektra verschiedener Metalle, die nach Möglichkeit nicht als gegenseitige Verunreinigungen vorkamen, photographierte, und zwar waren es Cu, Ag und Al. Die Platten wurden auf der Kayserschen Teilmaschine*) auf die von ihm im Handbuch der Spektroskopie angegebene Weise**) ausgemessen, und zwar ganz der Kontrolle wegen, die die schärferen Metallinien für die Genauigkeit der Messung ergaben. Es wurden dann im wesentlichen die gemeinsamen Linien herausgesucht. Verunreinigungen wurden vorher unter Zuhilfenahme der Tabellen ihrer Linienspektren herausgesucht und eliminiert.

Als Normalen dienten die Eisennormalen von Fabry und Buisson.***)

Gemessen wurde zwischen Fadenpaar. Es geschah das mit Rücksicht auf die größtenteils außerordentlich breiten, verschwommenen, z. T. auch äußerst schwachen Luftlinien, die eine Messung mit Fadenkreuz unmöglich machten. Wie meine Fehlertabelle zeigt, ergaben sich befriedigende Genauigkeiten.

---

*,**) Kayser, Handb. d. Spektrosk. I, Kap. 5, § 567 und Kap. 6, § 630.

***) Kayser, Handb. d. Spektrosk. V, Fe, S. 457.

Die schwächsten Linien waren unter der Teilmaschine gar nicht zu sehen. Ihre Messung ließ sich nur dadurch ermöglichen, daß sie mehrfach möglichst genau anpunktiert und diese Punktierungen gemessen wurden.

Da das als Vergleichsspektrum dienende Eisen bei 2373 A.-E aufhört, mußte von da ab extrapoliert werden.

Gegen die angegebene Methode läßt sich einwenden, daß wohl auch verschiedene Metallspektra Linien an derselben oder sehr benachbarten Stellen haben können, so benachbart, daß ihre Entfernung innerhalb der Fehlergrenze liegt.

Bei der relativ großen angewandten Dispersion wird ein solches Zusammenfallen nicht sehr häufig vorkommen.

Außerdem wurden bei vorliegender Arbeit alle Linien, die etwa als Luftlinien in Betracht kamen, sehr sorgfältig daraufhin geprüft, ob sie nicht etwa sonst als zu dem betr. Metall gehörig bestimmt, etwa gar im Bogenspektrum zu finden sind. Oft entschied die nachweisbare Zugehörigkeit zum Sauerstoff- oder Stickstoffspektrum.

Dazu kommt das charakteristische Aussehen der Luftlinien, sie sind meist unscharf, verschwommen, stark verbreitert oder sehr schwach. Hartley und Adeney führen sie als nebulous lines.

Es wurden auch die Intensitäten herangezogen, wenn auch diese nur dann ein brauchbares Kriterium abgaben, wenn sie relativ zu den ganzen Aufnahmen dieselben waren.

Versuche.

Meine Versuche stellte ich in der Weise an, daß in den sekundären Stromkreis eines mit Wechselstrom von 110 Volt und 7 Amp. gespeisten Ruhmkorffs von 1 m Schlagweite die als Lichtquelle dienende Funkenstrecke geschaltet wurde. Parallel lagen eine Sicherheitsfunkenstrecke und zur Erhöhung der Intensität drei bis fünf Leydener Flaschen als Kondensatoren. Bei der sehr hohen resultierenden Spannung mußte überall auf eine möglichst gute Isolation geachtet werden.

Die Größe der Funkenstrecke, mit der, wie bereits gesagt, die Intensität der Luftlinien wächst, fand eine Grenze in der zu berücksichtigenden Dielektrizitätskonstanten des Glases der Leydener Flaschen. Diese fiel stark bei der starken Inanspruchnahme und der damit verbundenen zunehmenden Erwärmung der Flaschen.

Die Aufnahmen, die eine durchschnittliche Exposition von 6 Stunden erfuhren, wurden an einem der großen Rowlandschen Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius und 16000 Furchen pro englischen Zoll gemacht. Die Dispersion ist dabei eine solche, daß auf eine Platte von 50 cm 1200 A.-E. entfallen. Eine Aluminiumaufnahme stammt von einem mittleren Gitter gleicher Furchenzahl von 3,3 m Radius. Es entfielen auf eine Platte von 27 cm Länge 2000 A.-E.

Das Elektrodenmaterial stammte von Merck in Darmstadt, die Platten waren von Schleußner in Frankfurt a. M. Entwickelt wurde mit Rodinal (1 : 20).

Versuche, meine Funkenspektra von 2373 A.-E. abwärts in zweiter Ordnung zu bekommen, um als Vergleichsspektrum Eisen erster Ordnung von 4746 ab zu benutzen, schlugen fehl.

Es wurde versucht, durch ein Quarzprisma das Ultraviolett zweiter Ordnung auszuwählen, alles übrige abzublenden. Doch war die Lichtquelle zu unruhig, auch trennte das zur Verfügung stehende Prisma nicht genug. Weiter war der Lichtverlust zu groß, was auch eine Prismenkombination ausschloß.

Es wurde weiter versucht bei teilweise abgeblendeter Platte erst durch Photographie durch Quarzlinse ein Mischspektrum von Ultraviolett zweiter Ordnung 2500—2000 und Grün bis Violett 5000—4000 erster Ordnung, darüber auf dem vorher abgeblendeten Teil der Platte durch Photographie durch Glaslinse Grün bis Violett erster Ordnung 5000—4000 allein zu bekommen, um es dann zu eliminieren.

Das Verfahren lieferte aber nur wenige Linien zweiter Ordnung. Der Versuch wurde am mittleren Gitter angestellt, bei dessen geringerer Dispersion es möglich ist, daß viele Linien der zweiten Ordnung von denen der mit ihr zusammenfallenden ersten überdeckt werden, da das betreffende Spektrum erster Ordnung an dieser Stelle (4000) gerade sehr linienreich ist.

Das große Gitter hat einen Fehler, infolgedessen bei scharfer Justierung das Violett zweiter Ordnung Grün erster Ordnung unscharf wird und umgekehrt, so daß sich der angeführte Versuch an ihm nicht ausführen ließ.

Um als Hilfsnormalen zu dienen, waren die erhaltenen Linien zweiter Ordnung zu unscharf und verschwommen.

Resultate.

Von den Gesichtspunkten, die für die Einfügung meiner Resultate in den nachfolgenden Tabellen galten, sind einige bereits erwähnt: Sorgfältiger Vergleich mit allen in Betracht kommenden Metall- und Verunreinigungsspektren und Untersuchung, ob die in Frage kommenden Linien etwa nicht sonst als dem betreffenden Funkenspektrum allein zugehörig bestimmt wurden, oder ob sie gar in einem Bogenspektrum gefunden sind, was natürlich die Angehörigkeit zum Luftspektrum überhaupt ausschloß. Etwas unwahrscheinlich wurde die Angehörigkeit in Frage kommender Linien zum Luftspektrum auch schon dann, wenn sie von anderen Beobachtern dem betreffenden Metall zugeschrieben wurden, da von ihnen die Verunreinigungen, also auch das Luftspektrum, nach Möglichkeit eliminiert sind. Doch mögen gerade bezüglich des Luftspektrums allerlei Irrtümer unterlaufen sein.

Linien, die auf allen meinen Platten bei relativ gleicher Intensität sich zeigten, waren sicher als Luftlinien anzusprechen, zumal wenn sie auch bei Neovius oder Schulemann,[19]) oder bei beiden, oder im O oder N Spektrum zu finden sind. Trotzdem wurden sie erst als in den betreffenden Metallspektren auch sonst nicht geführt nachgewiesen.

Ergaben sich genug Gründe, die für eine Zugehörigkeit zum Luftspektrum sprachen, so wurden auch Linien in meine Tabellen eingereiht, die bei mir nur in zwei oder gar in einem Spektrum vorkamen.

Irgendwelche Zweifel wurden stets besonders vermerkt, etwa durch ein Fragezeichen gekennzeichnet.

Wo die Messungen von Neovius aufhören, wird eine Identifizierung schwieriger, da die Angaben von Hartley und Adeney durchaus unzuverlässig sind, auch das N- und O-Spektrum von Exner und Haschek, sowie das O-Spektrum von Eisig und Lunt unvollständig sind.

Im Interesse der Vollständigkeit meiner Tabellen sind hier von mir alle etwa in Betracht kommenden Linien angeführt; waren die Gründe, die sie als Luftlinien charakterisierten, nicht zwingend, wurden sie als fraglich bezeichnet.

Genauigkeit.

Ein Bild von der Genauigkeit meiner Messungen geben nachfolgende Fehlertabellen.

In der achten Reihe der ersten Tabelle ist wohl eine Aluminiumlinie gemessen (bei Exner und Haschek im Funken 3492,05). Daher rühren die schlechten Werte für die Fehler in dieser Reihe. Der Wert ist absichtlich mitgenommen, um eine immerhin mögliche Fehlerquelle in Betracht zu ziehen.

Cu	Ag	Al	Mittel	Mittlerer Fehler der einz. Messung	Mittlerer Fehler des Mittels	Wahrsch. Fehler
4145,873	4145,859	4145,795	4145,842	0,041	0,024	0,016
43,635	43,745	43,795	43,752	0,088	0,051	0,034
33,712	33,695	33,625	33,679	0,048	0,028	0,018
3995,133	3995,073	3995,183	3995,130	0,055	0,032	0,021
82,806	82,652	82,795	82,718	0,096	0,055	0,037
73,258	73,268	73,385	73,304	0,071	0,041	0,027
3727,281	3727,344	3727,481	3727,369	0,102	0,059	0,039
3491,914	3491,858	*3492,185	*3491,986	*0,175	*0,101	*0,067
3329,277	3329,553	3329,428	3329,419	0,004	0,054	0,036
4085,142	4085,181	4085,201	4085,175	0,042	0,025	0,017
			Mittel	0,0823	0,047	0,031
			Mittel ohne 8	0,074	0,041	0,027

Über die Genauigkeit von Messungen derselben Platte gibt folgende Tabelle Auskunft.

Messung I	Messung II	Mittel	Mittlerer Fehler der einz. Messung	Mittlerer Fehler des Mittels	Wahrsch. Fehler	Charakter der Linie
4145,876	4145,839	4145,858	0,026	0,015	0,010	stark, verschw.
43,717	43,722	43,745	0,038	0,022	0,015	verschwommen
33,682	33,707	33,695	0,017	0,010	0,007	"
4085,821	4085,845	4085,834	0,017	0,010	0,007	stark, verschw.
3995,065	3995,081	3995,073	0,011	0,006	0,004	" "
82,641	82,662	82,652	0,016	0,009	0,006	schwach
73,260	73,276	73,268	0,011	0,006	0,004	unscharf
3727,370	3727,317	3727,344	0,037	0,021	0,014	stark
3491,873	3491,842	3491,858	0,023	0,013	0,009	schwach, unscharf
3329,267	3329,287	3329,277	0,014	0,008	0,005	sehr schwach
		Mittel	0,021	0,012	0,008	

Es folgen die Tabellen meiner Resultate:

Die zweite Spalte gibt die Messungen von Trowbridge und Hutchins, die dritte die von Hartley und Adeney, die vierte Spalte bringt die Messungen von Schulemann, die fünfte meine eigenen.

Die Angaben des chemischen Ursprungs stammen, wenn keine andere Quelle angegeben ist, von Neovius.

Charakterisierung meiner Linien: s. s. = sehr schwach, s. = schwach, sch. = scharf, st. = stark, u. = unscharf, v. = verschwommen, br. = breit, ugk. = Umkehrlinie. Die Intensitäten in den übrigen Spalten sind nach der üblichen Skala von 1—10 angegeben.

Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft.

Neovius	I	Tr. u. H. 20)	I	H. u. A. 18)	I	Sch. 19)	I	W.	Ursprung	Tritt auf im Cu	Ag	Al	Bemerkungen
4145,9	7	4145,87	—	4145,4	3	4145,98	5 u.	4145,84	N, O	s. u.	st. v.	s. s.	
43,8	4	—	—	—	—	—	—	43,75	O	„	v.	„	
42,8	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
42,4	1	—	—	—	—	—	—	42,19	O	—	s. s.	—	E. u. H. 4142,36 im O-Sp.
40,7	1	—	—	—	—	—	—	? 40,74	—	—	—	s. s.	
37,8	1 u.	—	—	—	—	—	—	? 38,07	—	—	s. s.	—	* > 4131,82 im Ag s.; 31,95 E. u. V. im bl. A-Sp.
34,2	6	33,79	2	—	—	33,72	2 v.	33,68	N	s. u.	br. v.	s. s.	
32,9	6	32,82	2	32,8	3	32,92	„	* > 32,89	O	„	v.	„	Lunt 33,06 im O-Sp.
29,3	1	—	—	—	—	—	—	29,56	O	—	s. s.	—	E. u. H. 29,60, Lunt 29,62 im O-Sp.
24,0	5	23,82	—	23,7	2	24,00	2 v.	24,03	O	s. u.	s. u.	—	
21,8	4	21,56	2	—	—	21,86	„	21,60	O	„	„	s. s.	Lunt 21,64 im O-Sp.
—	—	21,52	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
20,6	6	20,46	2	19,0	3	19,31	5 u.	20,42	O	s. u.	st. v.	s. s.	
19,4	9	19,36	4	—	—	—	—	19,28	N, O	„	„	„	Lunt 19,51 im O-Sp.
16,8	1	—	—	—	—	—	—	—	N	—	—	—	E. u. H. 16,65 im N-Sp.
14,2	1	—	—	—	—	—	—	13,81	O	—	s. s.	—	E. u. H. 14,20 im O-Sp.
12,4	3	12,16	1	10,9	2	—	—	12,08	O	s. u.	v.	s. s.	Lunt 12,22 im O-Sp.
11,0	2	11,01	1	—	—	10,82	2 u.	10,87	O	„	s. s.	—	„ 10,95 „ „
—	—	09,76	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
05,2	4 u.	05,21	4	04,3	3	04,97	2 u.	05,02	O	s. u.	v.	s. s.	„ 05,15 „ „
—	—	05,04	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
03,4	4 u.	—	—	02,6	3	—	—	03,22	N	s. u.	v.	s. s.	„ 03,24 „ „
4097,3	8 u.	4097,49	2	4096,5	4	4097,03	5 v.	4097,16	N, O	„	br. v.	„	
93,1	4	93,09	2	92,6	1	93,02	2 v.	92,94	O	„	s.	s. s.	„ 93,11 „ „
89,3	1 u.	88,64	2	—	—	—	—	89,25	O	—	s. s.	—	„ 89,43 „ „
—	—	85,84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
85,3	3	85,24	—	84,8	2	85,18	2 v.	85,18	O	s. u.	f.	s. s.	„ 85,32 „ „
81,7	1	—	—	—	—	—	—	—	N	—	—	—	

Neovius	I	Tr. a. H.	I	H. a. A.	I	Sch.	I	W.	Ursprung	Tritt auf im Cu	Ag	Al	Bemerkungen
4079,1	3	4078,83	2	—	—	4079,00	1 u.	4078,89	O	s. u.	s.	s. s.	Lunt 79,01 im O-Sp.
76,3	9	76,19	4	4075,1	4	75,94	8 v.	75,94	O	u.	br. v.	u.	„ 76,09 „ „
72,4	9	72,34	4	71,4	4	72,40	5 v.	72,28	O	„	„	„	„ 72,45 „ „
70,1	8	70,24	4	69,2	4	69,93	5 u.	69,88	O	„	„	„	„ 70,07 „ „
—	—	66,84	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
63,7	1	—	—	63,5	1	—	—	—	N	—	—	—	
—	—	—	—	*62,86	—	—	—	—	—	—	—	—	K. u. R. 62,94 im Cu-Bg; Sch. 62,86 als Cu-Verunr.
—	—	—	—	—	—	—	—	60,88	O	—	s. s.	—	Lunt 61,07 im O-Sp.
56,8	1 u.	—	—	57,2	1	—	—	—	N	—	—	—	
41,5	6 u.	41,39	u.	41,7	4 u.	41,45	4 v.	41,32	N	v.	s. br. v.	br. u.	
35,5	5 u.	35,34	u.	34,4	2 u.	35,19	2 v.	35,07	N	v.	s. s.	s. s.	
25,9	2 u.	—	—	25,3	2 u.	—	—	25,84	N	—	„	„	E. u. H. 25,77 im N-Sp.
19,4	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
14,3	1	—	—	—	—	—	—	14,18	A	—	s. s.	s. s.	K. im bl. A-Sp 14,00.
11,1	1	11,34	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	08,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	3998,81	1	—	—	—	—	3998,67	—	—	—	s. s.	
3995,2	2	95,10	5	3994,5	5	3995,16	7 v.	95,13	N	st.	st. v.	br. st.	
—	—	92,87	2	88,5	1	—	—	—	—	—	—	—	
82,9	4	82,92	2	83,0	2	82,85	4 u.	82,72	O	s. s.	s.	s.	Lunt 82,93 im O-Sp.
—	—	81,40	—	—	—	—	—	79,55	A	—	s.	—	E. u. V. 79,57 im bl. A-Sp.
73,5	2	73,60	4	72,5	4	—	—	73,30	O	s.	s.	s.	„ „ „ 73,51 „ „ „
68,6	1	68,70	—	67,3	2	—	—	68,46	A	s. s.	s. s.	—	K. 68,50 „ „ „
—	—	63,70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
61,6	1	—	—	—	—	—	—	61,49	O	—	s. s.	—	Lunt 61,82 im O-Sp.
—	—	59,97	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	58,90	—	—	—	—	—	? 58,67	—	s. u.	—	—	sonst nicht als Cu best.
—	—	58,10	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
56,1	7	56,175	4	—	—	—	—	55,95	N	s. u.	u.	s.	
54,6	5	54,58	4	54,8	4	—	—	54,44	O	„	„	„	Lunt 54,64 im O-Sp.
—	—	51,45	—	—	—	—	—	? 51,18	—	—	s. s.	„	E. u. H. 51,3 im Ag-F.

—	—	3949,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	48,10	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3947,5	3	—	—	—	—	3947,48	3 u.	3947,46	O	s.	s.	s.	K. 47,65 im rot. A-Sp.
—	—	46,20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
45,3	4	—	—	3944,5	2 u.	—	—	45,08	O	s.	s.	—	Lunt 45,26 im O-Sp.
—	—	42,48	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	41,40	2	—	—	? 41,33	2 v.	—	—	—	—	—	sonst nicht als In best.
—	—	40,70	2	—	—	—	—	? 40,55	—	—	s.	s.	
39,7	2 u.	39,80	2	39,2	2 u.	—	—	39,65	N	v.	—	—	•
—	—	38,80	2	—	—	—	—	38,83	—	—	—	s.	
—	—	36,90	2	—	—	36,79	7 u.	—	—	—	—	—	
34,7	1 u	35,10	1	32,9	1	—	—	—	N	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	33,58	—	s. f.	—	s. s.	
28,8	2	—	—	29,0	1	—	—	—	N	—	—	—	K. 28,75 im bl. A-Sp.
19,2	10	19,25	4	18,5	4	—	—	19,10	N, O	u.	v.	s.	
12,2	5	12,30	3	11,7	2	—	—	12,16	O	—	s. s.	s. s.	Lunt 12,19 im O-Sp.
09,2	1	—	—	—	—	—	—	—	N	—	—	—	
07,8	1	—	—	—	—	07,77	1 u.	??07,75	O	—	v.	—	Lunt 07,64 im O-Sp.
—	—	06,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	02,20	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	00,975	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
3898,9	1 u.	—	—	—	—	—	—	—	O	—	—	—	
—	—	3896,90	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	96,40	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	94,95	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
93,4	1 u.	93,50	2	3892,4	1	—	—	—	N	—	—	—	
82,6	3	82,45	4	81,9	2	—	—	3882,41	O	s. u.	v.	s.	Lunt 82,37 im O-Sp.
75,9	1	—	—	—	—	—	—	—	O	—	—	—	
64,7	3	64,90	2	63,8	2	—	—	64,69	O	s. u.	s. s.	—	Eisig 64,8, Lunt 64,69 im O-Sp.
63,6	2	63,80	2	—	—	—	—	—	O	—	—	—	
61,7	3	—	—	—	—	—	—	—	N	—	—	—	
60,5	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
57,2	4 u.	57,40	2	56,2	2 u.	—	—	—	N, O	—	—	—	
—	—	—	—	—	—	—	—	56,50	O	s. u.	s. s.	s. s.	Lunt 56,34 im O-Sp.
51,6	2	—	—	—	—	—	—	51,11	O	u.	—	—	„ 51,11 „ „

Nevius	I	Tr. u. H.	I	H. u. A.	I	Sch.	I	W.	Ursprung	Tritt auf im Cu	Ag	Al	Bemerkungen
3850,6	3	3850,70	2	3850,0	2	—	—	3850,73	N, A	—	s. s.	s. s.	K. 50,72 im bl. A-Sp.
48,1	1 u.	—	—	—	—	—	—	48,02	N, O	s. u.	f.	s. s.	
45,3	3	—	—	—	—	—	—	—	N, A	—	—	—	E. u. V. 45,51 im bl. A-Sp.
44,0	1	—	—	—	—	—	—	—	O	—	—	—	
43,1	2 u.	43,00	1	41,7	2 u.	—	—	42,91	N	s. u.	s. s.	s. s.	
—	—	42,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
39,8	2 u.	? 39,275	1 u.	39,3	2 u.	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	39,275	1 u.	—	—	—	—	39,31	N	—	v.	s. s.	
31,0	1 u.	30,60	1 u.	31,0	2	—	—	? 30,73	N	—	—	s. s.	30,35 stark verschwommen Ag-Pl.
—	—	—	—	—	—	—	—	? 30,07	—	—	v.	s. s.	sonst nicht als Ag od. Al best.
24,4	1 u.	—	—	24,0	1	—	—	—	O	—	—	—	
09,9	1	—	—	—	—	—	—	—	N	—	—	—	
04,3	1 u.	—	—	04,0	2	—	—	04,00	O	—	s.	—	sonst nicht als Ag best.
—	—	—	—	3791,6	2	—	—	3791,57	O	—	s. s.	—	Lunt 91,46 im O-Sp.
3782,3	1	—	—	82,1	2	—	—	—	N	—	—	—	
79,1	1	—	—	—	—	—	—	—	O	—	—	—	
70,9	1	—	—	71,5	2	—	—	70,78	N	—	s. s.	—	sonst nicht als Ag best.
64,6	1	—	—	—	—	—	—	64,58	O	—	s. s.	—	" " " " "
59,9	1	—	—	59,4	—	—	—	59,57	O	s. s.	s. s.	—	60,0 Eisig im O-Sp. 59,60 E. u. H. im Cu-F.
58,5	1	—	—	—	—	—	—	—	N	—	—	—	
57,1	1	—	—	—	—	—	—	—	O	—	—	—	
54,6	1 u.	3755,35	4	53,7	2	—	—	55,22 / 54,64	O	s. s.	—	—	E. u. V. 54,78 im Cu-F. Eisig 54,7, Lunt 54,88 im O-Sp.
49,7	6	49,80	4	49,0	4	3749,51	7 st. v.	49,50	O	st.	st.	s. s.	Eisig 49,6, Lunt 49,63 im O-Sp.
44,4	1			—	—	—	—	—	O	—	—	—	
41,3	1			39,7	1	—	—	41,06	O	—	—	s. s.	sonst nicht als Al best.
36,9	1			—	—	—	—	—	O	—	—	—	
29,4	3			—	—	29,31	2 v.	29,31	N	s.	s. s.	—	K. 29,45 im A-Sp.

3727,4	5			3726,6	4	3727,35	7 v.	3727,37	O	s.	st.	s. s.	Eisig 27,5, Lunt 27,49 im O-Sp.
12,9	3			12,2	3	12,86	5 v.	12,77	O	s.	v.	„	Eisig 12,8, Lunt 12,87 im O-Sp.
09,3	1			—	—	—	—	09,18	O	—	s. s.	—	sonst nicht als Ag best.
07,2	1			—	—	—	—	07,25	O	—	„	s. s.	
03,3	1			02,0	—	02,89	2 v.	02,98	O	—	„	„	
				—	—	—	—	3698,72	O	—	„	—	sonst nicht als Ag best.; Lunt 98,87 im O-Sp.
				3639,0	2	3639,61	6 u.	39,55	—	—	f.	—	
				*13,6	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? 13,73 Cu-Pl.; 13,86 K. u. R. im Bg.
				*10,0	2	—	—	? 09,82	—	—	s. s.	—	Cu? 10,86 K.u.R.i.Cu-Bg.
				3595,0	2	3594,66	2 v.	3594,73	N, O	s.	—	—	E.u.H. 94,60 i. N- u. O-Sp.
				—	—	—	—	89,01	N, O	s.	s. s.	—	„ 89,2 „ „ „ „
				89,6	2	—	—	? 87,00	—	—	„	—	sonst nicht als Ag bes.
				83,7	2	? 83,85	5 v.	82,80	—	s.	„	—	
				—	—	77,25	2 v.	77,21	—	—	„	—	
				3576,2	2	—	—	76,81	A	s.	—	s.	K. 76,81 im bl. A-Sp.
				—	—	70,39	1 u.	70,31	—	—	s. s.	—	
				60,6	2 u.	—	—	60,40	N, O	—	—	—	E. u. H. 60,43 i. N- u. O-Sp.
				50,3	1	—	—	—	—	—	—	—	
				45,2	2 u.	—	—	—	N, O	—	—	—	E. u. H. 45,23 i. N- u. O-Sp.
				14,1	1	—	—	? 15,04	—	s.	—	—	sonst nicht als Cu best.
				3499,7	1	—	—	—	—	—	—	—	
				90,7	2	3491,98	3 v.	3491,99	—	s.	s u.	s. s.	
				—	—	—	—	87,23	—	s.	s. s.	—	
				78,1	2	? 78,66	1 u.	—	—	—	—	—	
				71,2	2	—	—	71,08	—	s.	—	—	sonst nicht als Cu best.
				—	—	61,57	1 u.	61,63	—	s.	—	s.	
				*56,2	1	—	—	—	—	—	—	—	Cu? Cu-Pl. 54,77; Sch. i. In 54,73 als Verunr. K. u. R. im Bg. 54,76.
				48,0	1	—	—	50,59	—	—	s. s.	—	
				36,9	1	37,35	7 u.	37,31	N	st.	„	br.	E. u. V. 37,45 im Ag-F.
				08,0	3	08,29	5 v.	08,29	O	s. s.	s.	s. s.	E. u. H. 08,39 im O-Sp.
				3389,9	3	3390,35	7 u.	3390,24	O	s. s.	u.	s. s.	Eisig 90,2 im O-Sp.

H. u. A.	I	Sch.	I	W.	Ursprung	Tritt auf im Cu	Ag	Al	Bemerkungen
3376,9	2	3377,28	5 v.	3377,20	O	s. s.	s. s.	s. s.	
73,6	2	74,15	4 v.	73,94	N	—	„	—	E. u. H. 74,2 im N-Sp.
70,3	2	—	—	70,90	A	s. s.	„	s. s.	E. u. V. 71,07 im bl. A-Sp.
—	—	—	—	67,53	—	—	„	„	
66,7	3	67,29	6 v.	67,15	N	—	s.	—	E. u. H. 67,43 im N-Sp.
65,7	3	65,78	4 v.	—	N	—	—	—	E. u. H. 66,00 im N-Sp.
53,7	3	54,05	5 v.	54,14	O	s. s.	s. u.	—	E. u. H. 54,20 im O-Sp.
—	—	—	—	49,40	—	—	s. s.	f.	49,45. E. u. H. im Ag-F.
* 42,7	1 u.	42,50	1 u.	—	—	—	—	—	Cu? 42,99. K. u. R. im Cu-Bg.
31,5	4	31,92	5 v.	31,93	N	v.	s. s	s. s.	E. u. H. 31,89 im N-Sp.
29,3	4	29,65	6 v.	29,49	N	v.	—	s. br.	E. u. H. 29,55 im N-Sp.
24,7	2	—	—	24,93	O	v.	s. s.	s. s.	E. u. H. 25,10 im O-Sp.
20,0	2	20,81	3 v.	20,86	O	—	—	„	E. u. H. 20,80 im O-Sp.
—	—	18,87	3 v.	18,72	—	—	s. s.	„	
13,3	1	12,57	1 u.	12,56	—	—	„	—	
* 07,1	1	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 08,1 im Bg.; Sch. 08,03 als Verunr.; Cu-Pl. 07,93.
01,1	1	01,90	2 v.	01,87	A	s.	u.	—	E. u. V. 01,94 im bl. A-Sp.
3289,9	2 u.	—	—	3289,18	—	—	st.	—	im Ag F best.
* 74,2	2 u.	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 74,06 im Bg.; Cu-Pl. 73,96; Sch. 74,02 als Verunreinigung.
65,2	2	? 3265,31	2 z. sch.	65,11	O	s.	s. u.	—	E. u. H. 65,41 im O-Sp.
* 59,9	2	* 58,55	6 v.	—	—	—	—	—	In? K. u. R 58,66 im In-Bg.
—	—	—	—	30,17	—	s. s.	v.	—	sonst nicht als Ag best.
19,7	1	—	—	19,82	—	—	u.	—	58,73. E. u. V. im Ag-F.
3157,4	1	? 3158,78	2 z. sch.	3158,71	—	s. s.	s. s.	s. s.	E. u. H. 39,45 im O-Sp.
39,3	3	39,31	3 u.	39,05	? O, A	—	„	—	K. 39,16 im bl. A-Sp.
34,2	3	35,36	3 u.	35,29	O	s. v.	„	s. s.	34,9 Eisig.
—	—	30,23	1 u.	? 30,07	—	—	u.	—	Ag? 30,09. K. u. R. im Bg.
22,4	1	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	21,55	2 z. sch.	—	H	—	—	—	Watson. 21,71 im H-Sp.

3058,4	1	3059,18	2 u.	3059,17	—	—	—	s.	sonst nicht als Al best.
46,3	2	—	—	? 47,11	—	—	s. s.	—	47,09. E. u. V. im Ag-F.
42,5	1	—	—	—	—	—	—	—	
* 34,9	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 36,17 im Bg; Cu-Pl. 36,10.
* 24,1	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 25,07 im Bg; Cu-Pl. 24,83; Sch. 24,81 als Verunreinigung.
16,1	2	—	—	—	—	—	—	—	
07,0	4	—	—	3007,22	O	s. s.	v.	s. s.	E. u. H. 07,42 im O-Sp.
* 2982,8	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 82,91 im Bg.
* 59,5	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 61,25 im Bg.; Cu-Pl. 61,22; 57,14 E. u. H. im In-Bg.
—	—	—	—	? 2935,7	—	—	—	v.	sonst nicht als Al best.
—	—	—	—	? 27,4	—	—	—	v.	27,9. E. u. H. im F.
* 2884,6	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? 84,50. E. u. V. im F.; Cu-Pl. 84,44; K. u. R. 83,03 im Bg.; Cu-Pl. 83,00.
* 80,4	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? 82,99 Cu-Pl.; 79,04, K. u. R.
—	—	—	—	? 2873,62	—	—	u.	—	73,65. E. u. V. im F.
—	—	—	—	? ? 58,36	—	s. s.	—	—	58,4. E. u. H. im F.
—	—	2837,87	4 u.	? 37,96	—	—	—	s. s.	
* 23,1	2 u.	—	—	—	—	—	—	—	Cu? E. u. H. 24,50 im Bg.; Cu-Pl. 24,43.
* 2790,5	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? 99,55. E. u. V. im F.
* 48,8	1	—	—	—	—	—	—	—	Zn?
33,2	2	—	—	—	—	—	—	—	
* 10,1	2 u.	—	—	—	—	—	—	—	In? K. u. R. 10,31 im In-Bg. Sch. 10,31 im F.
2598,4	1	—	—	—	—	—	—	—	
91,8	2	—	—	—	—	—	—	—	
* 80,0	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 80,52 im Bg.
22,1	2 u.	—	—	—	O	—	—	—	E. u. H. 22,30 im O-Sp.
—	—	2507,35	—	2507,31	—	—	f.	—	
—	—	—	—	2485,86	—	u.	u.	—	E. u. V. 85,99 im Cu, 85,8 im Ag-F.
2478,1	2	—	—	—	O	—	—	—	Eisig 78,8; E. u. H. 78,7 im O-Sp.
* 63,0	1 u.	—	—	—	—	—	—	—	In? K. u. R. 60,14 im Bg.
53,8	2	—	—	—	—	—	—	—	
45,2	3	—	—	—	O	—	—	—	E. u. H. 45,55; Eisig, 45,6 im O-Sp.
33,6	3	—	—	33,72	O	s. s.	—	—	„ 33,63; „ 33,6 „ „
23,8	2	2424,86	—	24,86	—	u.	s. s.	—	

H. u. A.	I	Sch.	I	W.	Ursprung	Tritt auf im Cu	Ag	Al	Bemerkungen
2418,6	2	—	—	—	O	—	—	—	18,70. E. u. H. im O-Sp.
16,2	1	—	—	—	—	—	—	—	
11,7	1	—	—	2411,92	—	s. s.	—	—	
07,7	1	2404,87	u.	05,07	—	—	u.	—	
2398,3	1	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	2395,66	s.	2395,63	A	—	s.	—	E. u. V. 95,7 im bl. A-Sp.
* 90,7	1	—	—	—	—	—	—	—	K. u. R. 89,64 im In-Bg.
—	—	—	—	69,98	—	—	s.	u.	
32,2	1	—	—	—	—	—	—	—	
18,1	3	—	—	—	O	—	—	—	E. u. H. 18,71 im O-Sp.
* 14,4	1	—	—	—	—	—	—	—	Al? 13,60. K. u. R. im Bg.; 13,54 Al-Pl.
* 01,8	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 03,18 im Cu-Bg.; Cu-Pl. 03,12.
2298,0	2	—	—	—	—	—	—	—	
* 94,2	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? 94,44. K. u. R. im Bg., Cu-Pl. 94,37.
* 91,0	1	—	—	—	—	—	—	—	„ 93,62. „ „ „
89,3	1	—	—	—	—	—	—	—	
* 50,2	1 u.	—	—	—	—	—	—	—	bei H. u. A. auch als Cu angegeben.
* 2186,0	1 u.	—	—	—	—	—	—	—	In? K. u. R. 87,5 im In-Bg.

Meine Kupfermessungen reichen bis 2104,717, meine Silbermessungen bis 2065,95. Eine Reihe gemeinschaftlicher Linien konnten als Kupferlinien nachgewiesen werden.

Es ist schon erwähnt, daß sich die Identifizierung der Luftlinien im Funkenspektrum im äußersten Ultraviolett immer schwieriger gestaltet.

Die auch in meinen Tabellen geführten Kontrollmessungen fehlen entweder ganz, oder aber sie werden unvollständig, wie die N- und O-Messungen, oder sie werden völlig unzuverlässig, wie die Messungen von Hartley und Adeney.

Offenbar hat das ultraviolette Funkenspektrum noch Luftlinien zu verzeichnen, die sich aber erst mit Hilfe neuer Stickstoff- und Sauerstoffmessungen als Luftlinien erkennen lassen werden.

Im Anhang gebe ich die Funkenspektra von Cu, Ag und Al, soweit sie von mir gemessen sind. Über die Genauigkeit gibt die Fehlertabelle II Auskunft.

Viele Linien waren nicht genau zu messen, da sie überbelichtet und stark verbreitert sind, andere waren so schwach, daß sie nur nach Punktierungen gemessen werden konnten.

Um Verunreinigungen zu eliminieren, sind die folgenden Tabellen mit Fe, Sb, As, Pb, Cu, C, Ca, Mg, Mn und Si verglichen worden, einige der Verunreinigungen rührten von Stickstoffbanden her.

Im allgemeinen habe ich dieselben Linien bekommen wie Exner und Haschek, wenn mir einige der schwächsten fehlen, so habe ich wieder andere, die bisher nur Eder und Valenta gefunden haben, die schwächsten Linien von Eder und Valenta fehlen mir natürlich.

Wenige meiner Linien finden sich weder bei Eder und Valenta, noch bei Exner und Haschek, konnten auch nicht als Verunreinigungen nachgewiesen werden. Es handelt sich wohl vielfach um mitgemessene Bandenlinien; wo sich keine Banden überlagern, konnten alle Linien nach ihrer Herkunft bestimmt werden. Solche Linien sind besonders vermerkt, ebenso einige fragliche Linien.

Cu-Funke, verglichen mit Sb, Ca, C, Fe, As, Pb.

λ	Ch.	λ	Ch.	λ	Ch.	λ	Ch.
4177,78	s. u.	3457,85	s.	3022,73	s. s.	2392,70	sch.
† Bd? 70,63	„	54,68	„	21,64	„	85,13	s. s.
* 4087,68	„	50,34	sch.	10,90	sch.	76,46	s.
80,54	„	22,31	s. s.	2997,42	„	69,92	sch.
† Bd? 74,26	s. f.	15,91	„	79,43	s. s.	56,64	„
63,29	„	13,34	„	78,25	„	55,21	s.
62,65	s. sch.	04,67	„	61,22	sch.	48,91	s. s.
43,45	„	02,21	„	51,26	s. s.	36,26	„
22,63	„	3395,46	„	2884,44	s.	03,12	„
† Bd? 3999,47	f., s. s.	92,99	„	82,99	sch.	2294,37	sch.
† Bd? 58,67	„	81,40	„	77,99	s., u.	93,85	s. s.
3861,85	s. u.	65,36	„	37,62	„	92,73	„
60,41	„	54,41	„	24,43	sch.	91,11	sch.
39,08	„	37,82	sch.	2769,88	st. u.	86,70	„
05,23	s. s.	35,16	v.	66,41	sch.	78,35	s. s.
00,48	„	19,65	sch.	51,63	s. s.	76,25	„
3771,89	„	17,16	„	45,43	s.	65,41	„
59,50	„	07,92	„	37,48	s. s.	63,89	s.
34,16	s.	3290,52	„	21,87	„	63,09	s. s.
00,59	„	82,69	„	19,00	u.	60,49	„
3687,67	„	79,79	f.	13,70	st. u.	55,12	„
86,52	sch.	77,26	s.	03,40	„	49,17	„
84,66	s.	73,96	st. sch. ugk.	01,19	„	46,97	sch.
76,89	„	68,24	s.	2689,55	„	44,32	s. s.
71,97	„	66,00	„	66,52	u.	42,58	sch.
65,73	„	52,35	„	43,82	s. s.	31,59	s. s.
59,40	„	47,57	st. sch. ugk.	18,43	sch.	30,04	s.
55,80	„	43,14	s.	09,48	s. s.	28,82	„
54,28	„	35,69	s. s.	00,49	u.	27,92	„
48,42	„	33,99	f.	2599,05	„	26,95	„
45,17	„	30,90	„	90,77	„	25,73	s. s.
41,68	„	26,65	s.	71,98	s.	24,66	„
35,89	„	24,64	„	44,96	st. sch.	18,06	„
32,64	„	23,39	„	38,95	s. s.	15,71	s.
27,23	„	11,45	„	? 35,69	„	15,09	s. s.
24,28	„	08,22	„	29,46	sch.	14,38	„
21,21	„	* 02,623	sch.	26,74	s.	12,60	„
20,34	„	3194,07	f. sch.	22,49	s. s.	10,19	s.
14,21	„	75,85	s., v.	08,64	sch. st.	00,59	s. s.
13,73	sch.	69,64	f.	06,44	st.	2199,53	s.
10,78	s.	46,83	s. s.	2492,17	sch.	95,71	„
3599,09	sch.	42,41	f.	89,67	„	92,21	„
46,45	s.	40,30	s.	85,93	u.	89,54	„
44,97	„	28,68	f.	82,27	s. s.	81,51	s. s.
33,69	sch.	26,10	f. sch.	73,48	u.	79,35	s.
30,35	„	20,37	s. s.	68,65	s. s.	74,87	„
27,45	s.	16,39	s.	44,44	„	64,95	„
24,16	sch.	13,47	s. s.	41,65	sch.	61,19	„
19,94	s.	08,59	„	37,95	s. s.	48,83	„
12,05	sch.	3099,92	sch.	24,67	sch.	35,90	„
00,31	s.	93,99	„	15,93	s. s.	34,15	„
3497,97	„	88,16	s.	11,92	„	25,88	„
88,74	„	73,80	sch., s.	05,36	„	22,82	„
83,74	sch.	63,40	sch.	03,53	st.	17,17	„
75,98	s.	36,10	„	00,16	sch.	11,86	„
72,11	„	? 24,83	s. s.	2394,50	s. s.	04,72	„

Ag-Funke,
verglichen mit Cu, Ca, C, Pb, Si, Fe, Sb, As.

λ	Ch.	λ	Ch.	λ	Ch.	λ	Ch.
4085,83	sch.	3323,07	s. s.	3080,80	s. s.	2422,50	s. s.
55,21	br. umg k.	21,78	„	12,85	s.	20,15	st.
		16,35	s. u.	2938,53	u.	13,31	„
* 05,32	s. s. v.	05,54	„	34,18	„	11,43	„
3985,13	s. f.	3295,41	st. br.	29,30	sch.	10,07	u.
81,58	sch.	80,78	s. s.	19,99	u.	09,08	„
49,39	„	71,94	„	02,09	„	02,61	„
42,87	s.	69,85	v.	2896,50	„	2399,97	s. s.
33,66	sch.	67,33	sch.	82,32	s. s.	92,99	s.
20,10	v.	58,72	s. s.	79,16	„	90,61	u.
3840,80	f.	57,50	„	24,44	v.	86,42	v.
10,61	v.	54,06	„	15,56	u.	83,24	v.
†Bd? 3752,82	s. s.	52,92	v.	2786,59	s. s.	75,15	v.
40,52	„	49,86	„	67,53	st., sch.	65,72	s.
3696,47	Ca?	49,00	s. s.	56,49	u.	63,98	v.
90,88	st.	45,00	v.	52,98	s. s.	62,18	„
83,27	f.	41,41	s. s.	43,88	sch.	58,85	„
81,86	s. s.	40,56	v.	21,78	„	57,91	st.
74,14	st.	33,20	„	12,06	st.	43,73	s. s.
L? * 54,62	v.	28,88	s. u.	11,17	f.	31,35	st.
L? * 23,68	„	25,24	„	2688,67	s. s.	25,10	s.
16,50	s., v.	23,49	u.	81,40	u.	24,50	st.
3557,42	s. s.	18,24	s.	60,44	sch.	21,49	s. s.
47,28	s. u.	16,70	„	56,91	u.	20,22	st.
42,54	sch.	15,54	„	28,63	s. s.	17,01	s. s.
†Bd? 28,78	s. s.	09,97	„	25,53	„	12,64	„
13,31	sch.	08,18	„	17,31	„	09,52	v.
05,15	u.	07,34	„	14,56	u.	2296,12	s. s.
01,65	u.	01,06	„	06,14	„	79,93	u.
3499,66	Fe	3199,80	„	2598,68	s. s.	77,33	s. s.
95,25	s. u.	97,99	„	95,56	„	75,21	„
69,17	s. s.	93,44	s. s.	80,63	u.	53,44	s.
68,03	„	91,84	„	75,80	s. s.	48,71	u.
45,54	„	87,79	„	67,15	„	* 46,36	s. s.
29,58	„	85,29	„	64,43	„	40,25	v.
21,88	„	84,05	u.	62,94	„	29,45	„
13,13	„	81,62	s. s.	53,38	f. sch.	26,22	s. s.
12,68	„	80,66	„	35,31	sch.	19,79	„
L? * 03,64	v. s.	79,24	„	06,62	„	08,36	„
01,03	s. s.	76,57	Pb	04,07	s. s.	06,16	„
3397,44	„	73,55	s. s.	2486,87	„	01,85	„
93,98	„	72,29	„	80,47	u.	2186,71	s.
† Bd? 91,96	„	70,64	„	77,34	„	70,88	s. s.
89,03	s.	53,19	„	73,89	sch.	66,45	s.
87,37	s. s.	50,06	„	73,05	f.	62,13	s. s.
82,60	st. br.	Fe? 46,47	s. s. v.	60,38	s.	45,45	„
72,46	s.	30,88	v.	53,41	st.	25,24	„
64,79	s. s.	24,11	s. s.	47,99	„	20,39	„
61,78	sch.	17,84	„	46,40	s.	13,74	s.
51,87	s. s.	15,42	„	37,88	st.	2065,95	s. s.
34,11	„	02,76	„	29,71	u.		
27,65	s. u.	3096,51	sch.	28,29	s.		

Al-Funke.

λ	Ch.	λ	Ch.	λ	Ch.	λ	Ch.
3961,74	s., br.	3092,96	br. st.	2660,44	st.	2369,25	u.
44,21	br. st.	82,41	„	52,51	„	67,34	st. v.
00,71	sch.	66,31	st.	38,21	s. s.	21,57	s.
3810,25	s. s.	64,45	„	31,73	st., v.	18,88	s. s.
3612,59	s.	57,30	„	2575,40	st.	17,54	„
01,82	br.	54,83	„	68,12	st. u.	13,54	„
3594,16	s. s.	50,21	„	49,66	s. s.	12,44	„
86,81	st. br.	* 2881,55	sch. f.	2373,67	st.	2269,28	v.
3492,05	s. s.	16,33	st.	72,06	„		

Zum Schluß bleibt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Kayser, für gütige Anregung und Förderung bei Anfertigung dieser Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen.

In sehr liebenswürdiger Weise stellte mir Herr Professor Pflüger Apparate zur Verfügung, Herr Schulemann seine Indiummessungen.

Auch diesen Herren sage ich herzlichen Dank.

Literatur.

1) O. Neovius, Om skiljandet af kräfvets och syrets linier i luftens emmissionsspectrum. Bih. k. Svensk. Vet. Akad. Handl. **17.** 1892.

2) M. Eisig, Das Linienspektrum des Sauerstoffs. Wiedemanns Annalen d. Physik u. Chemie. **51.** 1894.

3) Fr. Exner u. E. Haschek, Über die ultravioletten Funkenspektra der Elemente. Wien. Ber. 110 IIa. 1901. — Tabellen der Funkenspektra. Wien 1902.

4) J. Lunt, The spectra of silicon, fluorine and oxygen. Ann. of the Cape observatory. Vol. X, Spectroscopic Researches. Part. II. 1906.

5) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **V.** 1910. (spez. V, 36ff.)

6) A. Schuster and G. Hemsalech, On the constitution of the electric spark. Phil. trans. A. **193.** 189—213. 1899.

6a) G. Hemsalech, Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles. Paris, Libr. Scient. A. Hermann. 1901.

7) A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. Pogg. Ann. **94.** 141 bis 165. 1855.

8) van der Willigen, Über das elektrische Spektrum. Pogg. Ann. **106.** 610—632. 1859.

9) G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektren der chemischen Elemente. Abh. d. Berl. Akad. 1861. 63—95. 1863. 227—240.

10) W. Huggins, On the spectra of some of the chemical elements. Phil. Trans. **154.** II. 139—160. 1864.

11) R. Thalén, Memoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Nova acta reg. soc. sc. Upsal. (3) **6.** 1868.

12) G. G. Stokes, On the long spectrum of the electric light. Phil. Trans. **152.** II. 599—619. 1862. — Pogg. Ann. **123.** 30—48, 472—489. 1864.

13) Fr. Brasack, Spektralanalytische Untersuchungen. Abh. Naturf. Ges. Halle. **9.** 1—16. 1864. — Das Luftspektrum. Abh. Naturf. Ges. Halle. **10.** 1866.

14) R. Thalén, Om spectralanalys. Upsal. Univ. årsskr. 1866.

15) A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas der Emissionsspektra. 1905. Taf. 24.

16) W. Schwetz, Die Spektren des Wismuts. Diss. Bonn. 1908.

17) A Kretzer, Untersuchungen über das Antimonspektrum. Diss. Bonn. 1909. Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 45—72. 1910.

18) W. N. Hartley and W. E. Adeney, Measurements of the wave-lengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances. Phil. Trans. **175.** I. 63—137. 1884.

19) O. Schulemann, Das Funkenspektrum des Indiums. Diss. Bonn (noch nicht veröffentlicht).

20) J. Trowbridge and C. C. Hutchins, Oxygen in the sun. Proc. Americ. Acad. **23.** 1887. — Phil. Mag. (5) **24.** 302—310. 1887.

Über Demonstration photochemischer Wirkungen im ultravioletten Licht mittels sensibler Schichten und Messungen an denselben.

Von

C. Schall.

Mit 2 Figuren.

1. Die Anfärbung des Diaminpapiers in ihrer allgemeinen photochemischen Bedeutung.

Schon früher[1]) wurde die blaue Färbung des einfach salpetersauren *p*-Phenylendiaminpapiers im Ultraviolett auf die Bildung einer entsprechend getonten Immoniumverbindung (es sind zwei möglich) zurückgeführt, und zwar durch sekundäre Oxydation des Diaminsalzes mittels dem, durch das Licht primär aus der Nitratgruppe freigewordenen Sauerstoff.[2])

Lichtreaktion:

$$NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HNO_3 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HNO_2 + O$$

Inzwischen ist (von anderer Seite) weiter gezeigt, daß diese blaue Immoniumverbindung zu einer ganzen Reihe analog konstituierter gehört, welche durch Oxydationsmittel ohne Licht entstehen,[3]) zumal aus *p*-Phenylendiamin und Benzidin, sowie ihren in der Aminogruppe, oder in Kern substituierten Derivaten, aus substituierten Hydrazin und Substanzen mit dem Benzidin verwandten Formeln, z. B. Dimetyl - Tetramino - Tetraphenyläthylen und chinonartiger Natur sind.

Im allgemeinen zeigen diese Verbindungen Farbstoffeigenschaften, sind in festem Zustande grünlich blau, doch auch rot bis violett gefärbt; zum Teil sehr empfindlich gegen Säuren, Alkali, u. a. auch Wasser, Alkohol, oder mit anderer Farbe als in festem Zustande in Lösung gehend, überhaupt in gewisser Beziehung unbeständiger Natur. Ebensogut wie sie als Erkennung, sowie zum analytischen Nachweis des Wirkungswertes von Oxydationsmitteln vorgeschlagen worden sind, dürften sie sich aber wegen ihrer tiefen, meist schönen Färbung und genügender Beständigkeit auch in kurzwelligem Licht zur demonstrativen Erkennung sehr geringer Abspaltung von bestimmten, oxydierend wirkenden Stoffen i. A. aus neutralen Körpern u. dgl. in neutraler Lösung durch Licht eignen. Sofern dabei die Neutralität genügend erhalten bleibt.[4]) Da es sich hier ferner um Aboxydationen von Wasserstoffatomen der Amidogruppe handelt, auch besonders bezüglich der photochemischen Abspaltung von Halogen, welches diese Wasserstoft-Aboxydation unter gleichzeitiger Bildung des halogenwasserstoffsauren Salzes und damit die Färbung ermöglicht, wobei störende, saure oder alkalische Reaktion nicht aufzutreten pflegt.[5])

Diese photochemische Halogenabspaltung ist auch daher meist nur in den allein genügend neutralen, wässerigen, bez. organischen Lösungen des *p*-Phenylendiamins und Benzidins zu studieren, die als leicht erhältlich zunächst in Frage kommen. Doch wirkt die Unbeständigkeit der blauen Anfärbung des ersteren, sowie die Schwerlöslichkeit des letzteren hindernd und noch mehr die seines blauen Reaktionsprodukts. Dessen Titrierbarkeit (Madelung l. c.) führt bei organischen Solventien für Benzidin zu Umständlichkeiten.

Anscheinend praktischer erweist sich die Form lichtempfindlicher Schichten (z. B. entsprechender Papiere), welche in der sensiblen Fläche das einfach saure Salz genannter Basen, eventuell mit dem photochemisch zu zerlegenden Stoff als Säure (Chlor-, Salpetersäure) oder diesen zur Prüfung der Halogenabspaltung im Gemisch mit dem freien Diamin enthalten.

Auf Grund des eben Erörterten lassen sich:

a) eine Reihe photochemischer bekannter Reaktionen, aber auch noch unbekannter, voraussehender in ihrer Existenz sofort und zwar je nach der entstehenden gefärbten Verbindung in verschiedener Art leicht demonstrieren. Da Chlorate (auch Bromate)

durch ultraviolettes Licht unter Sauerstoffabspaltung zersetzt werden.[6]) so gibt auch chlorsaurem *p*-Phenylendiamin (aus dem schwefelsauren Diamin und chlorsaurem Barium durch Wechselzersetzung) gleichfalls, wie das salpetersaure Salz im Ultraviolett die blaue Anfärbung auf damit getränktem Papier, auch perchlorsaures (in derselben Art bereitetes), wenn auch schwächer. Ferner ist es nun leicht verständlich, daß salpetersaures *p*-Toluylendiamin sich dem entsprechendem Phenylendiamin analog verhält, entsprechend unsymmetrisches Dimethylphenylendiamin sich (aber nur schwierig) in der Schicht rot anfärbte, da das offenbar entstehende salpetersaure Immoniumsalz des sogenannten Wursterschen Rot in Lösung mit roter Farbe beständig ist (die der dünnen, festen Schicht unbekannt, siehe Willstätter und Piccard l. c.), desgleichen verhalten sich, wie schon berichtet (l. c.), o- und m-Phenylendiamin anders, wie die Paraverbindungen. Dagegen zeigte ein Streifen salpetersaures Benzidin wie das Diamin wieder Blaufärbung.[7])

b) Auch neue, wohl unbekannte Spaltungen durch kurzwelliges Licht gestatten, wie erwähnt, sinnfälligen Nachweis.

So zeigt sich gemäß bereits Dargelegtem, daß alle gerade zur Hand befindlichen, auf ihre Abspaltung von Halogen durch ultraviolettes Licht, in irgendwelchem Grade untersuchten organischen halogenhaltigen Stoffe dies, allerdings in verschiedenem Grade, taten, indem sie in Lösung mit Benzidin, jenachdem sie flüssig oder fest, ev. unter Zuhilfenahme eines indifferenten Solvens (z. B. Alkohol, Äther) auf Filtrierpapier mehr oder weniger eingetrocknet, dem Quecksilber-, auch chemisch kräftigem Sonnenlicht ausgesetzt, Blaufärbung beobachten ließen. Dieselbe, verschieden beständig, scheint an einen gewissen verbleibenden Rest von Lösungsmitteln gebunden zu sein, mit dessen Abnahme Empfindlichkeit und farbige Tonung rasch bis, oder fast bis zum Nullwerte abnehmen und letztere sich zudem verändert. Einige Beispiele werden im Verlauf der Abhandlung gegeben.

Abgesehen davon, daß z. B. eine wässerige alkoholische Benzidinbromkaliumlösung auf Filtrierpapier bis nicht zur völligen Trockne eingedunstet, in kurzwelligem Licht eine, auch anders erklärbare, schwach blaue Färbung zeigte, so trat diese blaue Färbung doch sehr stark und rasch in der Nähe der Quecksilberlampe und noch verhältnismäßig intensiv bei 30 cm Entfernung ein, als z. B. eine absolut alkoholische Lösung von Benzidin und symmetrischem Acetylentetrabromid, oder geradezu eine Lösung des ersteren in

letzterem auf gleichem Unterlagematerial verdunstet wurde, so daß noch reichlich von Bromid vorhanden war und dann Insolation erfolgte.

Wahrscheinlich findet hier zunächst Spaltung des Tetrabromids in Dibromäthylen und Brom durch das Licht statt (siehe auch Anmerkung 13, Seite 113)

$$C_2H_2Br_4 = Br_2 + C_2H_2Br_2$$

Dafür spricht, daß auch Äthylenbromid $C_2H_4Br_2$ sehr leicht die (sehr schöne) Farbenreaktion gibt ($C_2H_4Br_2 = Br_2 + C_2H_4$). Aber anscheinend in gleichem Grade auch das Dibromäthylen ($C_2H_2Br_2 = Br_2 + C_2H_2$), so daß die Möglichkeit vorliegt, daß Acethylentetrabromid bis zum Äthylen durch kurzwelliges Licht aufgespalten wird. Auch wenn man an Stelle des letztgenannten Tetrabromid, Pentabromäthan in Äther verwendet, genügt die geringe Feuchtigkeit des lufttrocknen Papiers, um schon im gedämpften Sonnenlicht eine schöne blaue Tonung zu erzeugen. Verwendung möglichst kurz nach der Bereitung hier wie durchgehend zweckmäßig.

Ja sogar bei Aufnahme von Monochlor- und Monobrombenzol in etwa gleichen Volumen absolut ätherischer Benzidinlösung und weiterer Behandlung wie vorher, zeigte sich im ersteren Falle schwächere, im zweiten eine stärkere blaue Färbung. Es vermag also das ultraviolette Licht selbst so beständige Körper, wie die eben erwähnten, in Gegenwart eines, das abgespaltene Halogen bindenden, sogenannten chemischen Sensibilisators, zu zerlegen. während es bekanntlich auch die Addition von Chlor an Benzol bewirkt. Etwaige Einzelheiten der Zerlegung des Vorgangs sind allerdings in all den erwähnten Fällen noch aufzuklären.[8])

Übrigens traten bei zu verdünnter Lösung, zu langsamer, ev. zu kräftiger Tonung leicht weniger reinblaue Färbungen auf (Bromalhydrat und symmetrisches Dichlortetrabromäthan $C_2Cl_2Br_4$) sowie grünliche (Chloralhydrat und symmetrisches Acetylentetrachlorid.

c) Wie die p-Diamine lassen auch die *p*-Amidophenole durch im Licht abgespaltene Oxydationsmittel gefärbte Verbindungen voraussehen und salpetersaures p-Amidophenol liefert z. B. dem Quecksilberlicht ausgesetzt, eine rotbraune Tonung auf Kartonpapier (siehe Anmerkung 12, Seite 113).

Von E. Goldberg ist die photochemische Sauerstoffabspaltungsgeschwindigkeit aus Chromsäure bei Chininüberschuß[9]) und von L. Bruner und S. Czarnecki diejenige des Eintritts von Brom in Toluol[10]) untersucht und in beiden Fällen der Lichtintensität pro-

portional befunden,[11]) in letzterem noch abhängig von dem Toluolgehalt. Gegenüber dem intermolekularen Vorgange bei Goldberg schien es von Interesse nach derselben Richtung den intramolekularen einer aktinischen Sauerstoffabgabe aus einem Nitrat (nach Seite 1) und in bezug auf den Eintritt des Halogens in das Toluol die Abspaltung desselben aus dem Acetylentetrabromid zu untersuchen und zwar gemäß eben Dargelegtem mit Hilfe der erwähnten, mit Sauerstoff bez. Brom gefärbte Verbindungen liefernden Diaminsalze bez. freien Diamine.

Die Sauerstoffzersetzung eines Nitrats im Licht ist nun (siehe Einleitung) an dasjenige des, die Farbe erzeugenden Paraphenylendiamins geknüpft worden. (Auf Grund der in der Kälte größeren Löslichkeit gegenüber demjenigen des Benzidins). Wegen der ungünstigen Eigenschaften des gebildeten blauen Stoffes mißlang es aber, den Vorgang in einem aufnehmenden Medium vor sich gehen zu lassen und da klare Kristallplatten von Mononitrat nicht erhältlich, mußte mit dem aus Wasser, titrierter verdünnter Salpetersäure und Diamin unter Einleiten eines indifferenten Gases im Reagenzglas und in der Kälte erzeugten $9^0/_0$igen Lösung Papier getränkt, getrocknet und verwandt werden.[12]) Auch die kolorimetrische Vergleichung desselben mit einer künstlich bereiteten Lösung von möglichst gleicher Färbung wollte nicht gelingen und so blieb es bei folgendem Verfahren, Beziehungen zwischen Lichtintensität und Anfärbung an einer, das Nitrat enthaltenden sensiblen Fläche festzustellen, wie sich dies auch für die Bromabspaltung aus Acetylentetrabromid zurzeit als der erreichbarste Weg erwies.

Die Vorgänge bei der Bestrahlung solcher Schichten kann man sich als ersten Versuch wie folgt vorstellen. 1. Die Lostrennung von Sauerstoff aus Diaminnitrat (Menge $= g$) und von Brom (entsprechend $= m$) aus dem Tetrahalogenid sind monomolekulare Reaktionen, wie dies ja für die aktinischen behauptet wird. Der Gehalt des Nitrats in der Schicht, diese $= S$ wird, bei intramolekularem Vorgang und konstantem Trocknungsgrad derselben von ihrem Volumen bez. ihren Dimensionen abhängen, der des Tetrabromids in S sei übereinstimmend, da dm/dt davon abhängig sein kann wie bei Bruner und Czarnecki (l. c.) die Einführungsgeschwindigkeit des Broms vom Toluolgehalt. Sind nun bestrahlte Fläche und Dicke von S unveränderlich, so wird nach den bisherigen Erfahrungen wahrscheinlich eine gleiche Lichtmenge $= L$ auch identisches m abspalten.

2. Dies erzeugt mit Phenylendiamin oder Benzidin (deren Konstanz der Konzentration p, ihrer mutmaßlichen Sensibilisierung dieser Photoreaktion wegen, siehe Seite 110, erforderlich erscheint) ein bestimmtes Gewicht s an blauer Immoniumverbindung. Dabei tritt nach allgemeiner Annahme eine umgewandelte an eine unberührte Diaminmolekel. Ist p groß genug gegen m (d. h. das einfallende L hinreichend klein), so wird die s-Bildung als monomolekular anzusehen sein und aus $ds/dt > dm/dt$[13]) folgt dann $s = km$. Nimmt man an, daß auch durch noch so weitgehende Beseitigung eines Zwischenkörpers (hier m) einer primären Reaktion diese durch eine zweite rascher verlaufende nicht beschleunigt,[14]) so bleibt auch eine eventuelle katalytische dahinwirkende Einflußmöglichkeit des Lichts auf letztere ohne entsprechende Wirkung.

Gilt für das Wachstum der Anfärbungstiefe f ferner $df/dt = ds/dt$[15]), so müßte, nach all dem Erwähnten für $L = L_1$ und damit $m = m_1$ auch $s = s_1$ bez. $f = f_1$ sich finden. D. h. gleiche Lichtmenge schafft dieselbe Tonung und aus derselben dürfte man umgekehrt mit derselben Wahrscheinlichkeit, welche allen bisherigen Annahmen anhaftet, schließen, daß demselben L auch konstantes m entspricht.

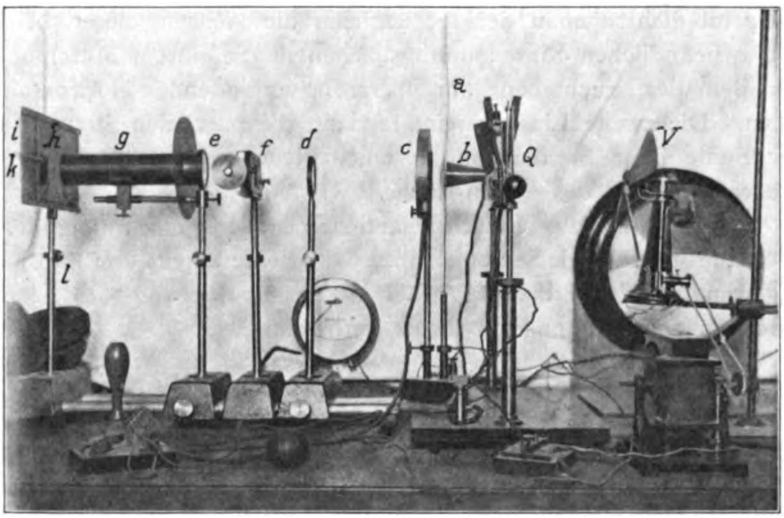
3. Diese Folgerung bleibt wohl auch bestehen, wenn für Phenylendiamin wie für Benzidin (siehe Seite 112, Anm. 5) sich herausstellen sollte, daß nicht alles m zur Bildung von s verwandt, sondern ein Teil Substitution ausübte. Ist das hierbei entstandene Produkt, wie wohl sicher farblos, oder gilt für sein f die genannte Beziehung zwischen f und s, so lehrt alles über solche Nebenreaktionen bisher Angeführte, daß jede wie der Hauptvorgang zwar einen verschiedenen, aber sonst konstanten Bruchteil von m in Anspruch nehmen wird. Im übrigen sind Substitution an umgewandeltem Diamin und Bildungsmöglichkeit eines zweiten, mehr Brom als das erste blaue verlangenden Immoniumderivats bei genügend großem p gegen m unwahrscheinlich.

Die Entstehung des blauen Stoffes bei der Abspaltung von g aus dem Salpetersäurekomplex des Diaminnitrats scheint auch rascher als diese zu verlaufen.[16]) Dann lassen sich mit leichter Abänderung alle Annahmen aus 1, 2, 3 und das Endergebnis auch hier anwenden.

2. Beziehung zwischen Lichtintensität und Anfärbung bei p-Phenylenmononitratpapier.

Eine bereits früher befolgte Methode[17]) sollte durch eine genauere ersetzt werden.

Um zunächst mit kleinerem Wellenlängenbereich photometrisch zu arbeiten, wurden zwei ganz gleichgearbeitete Uviollinsen (Objektivqualität von Zeiss) von 40 mm Öffnungsdurchmesser und 200 mm Brennweite benutzt, wodurch zugleich Doppelbrechung und Zirkularpolarisation des Quarzes vermieden wurden. Dieselben absorbieren von etwa 250 $\mu\mu$ an nach kürzeren Wellen hin vollständig, da nun das Diaminpapier nur von 313 an für die benutzte Lichtquelle und Expositionszeit als empfindlich zu rechnen ist (siehe letztes Kapitel), so wird wegen der abnehmenden Schwächung durch Absorption von 250 $\mu\mu$ an nach längeren Wellen hin, der Bereich



Figur 1.

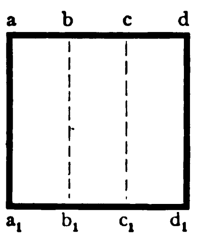
313 bis etwa 280 $\mu\mu$ im folgenden das zur Photometrie benutzte Licht etwa umfassen.[18])

Den verwendeten Apparat stellt die Figur 1 vor. Vor der schon längere Zeit gleich belastet benutzten, also genügend eingebrannten 110 Volt Quarzquecksilberbogenlampe *Q* stand eine mattschwarze Blechtafel *a*, deren mittlere Öffnung einen sich trichterförmig zur Lampe verjüngenden Ansatz *b* trug, an dessen geschlossenen, möglichst dicht an der Lampe und an einer möglichst ebenen Fläche der leuchtenden Quarzumhüllung derselben befindlichen Ende sich die $^1/_2$ cm Durchmesser haltende, kreisförmige Öffnung befand, die durch Abnehmen des dieselbe tragenden Deckels eine andere von 1 cm Durchmesser für geringere Lampenbelastung

und demzufolge breitere Lichtfläche der Lampe enthüllte. Auf der entgegengesetzten Seite der Blechscheibe, dicht an ihrem weiteren Ausschnitt befand sich eine durch Drehen eines Knopfes als Moment- oder Zeitverschluß zu benutzende Einrichtung *c* (Irisblende). Bei kürzere Zeit währendem Durchlaß trat dieser durch Druck auf einen Kautschuckballon ein, bei längerer durch Knopfdrehung.

Die von dem $^1/_2$ cm-Loch herrührenden Lampenstrahlen wurden durch die erste Uviollinse *d*, aus deren Brennebenenentfernung sie kamen, parallel gemacht, so daß ihr Lichtbild auf einen Schirm in kürzerer oder längerer Entfernung die Öffnungsfläche der zweiten Linse bei *e* möglichst genau deckte, zugleich die Achsen dieser bei *d* und *e* befindlichen Linsenöffnungsflächen in die, ihrem Mittelpunkt und dem der Leuchtebene am Quarzrohr verbindenden Horizontalen fielen. Die zweite Linse vereinigte dann die parallelen Strahlen an der Stelle ihrer Brennebene zu einem leuchtenden, ev. zu vergrößernden, Bild des $^1/_2$ cm-Lochs.

Zwischen den zwei Linsen befand sich entweder eine rotierende,[19]) oder eine stillstehende Sectorscheibe,[20]) oder eine bereits von Koch [21]) angewandte Schieberblende *f*, bei der eine Beugung des Lichts durch zu enge Öffnung möglichst vermieden war.



Es war zunächst zu prüfen, ob z. B. an verschiedenen Stellen der Schieberblende dieselbe nur bei a, b, a_1, b_1 oder bei dem gleichflächigem b, c, b_1, c_1, oder entsprechend bei c, d, c_1, d_1 offen, bei konstanter durchstrahlender Lichtintensität genügend denselben Anteil dieser in der gleichen Zeit durchließ, somit die genannten Schieberöffnungen tatsächlich als identisch anzusehen waren, und in analoger Art für andere davon verschiedene.

Weiteres siehe l. c.

Dies wurde verbunden mit der Untersuchung auf konstante Lichtintensität der mittels Akkumulatorenstrom betriebenen Quecksilberlampe *Q*, die im Notfall zur Erzielung höchstmöglicher Kon-

stanz mittels eines kleinen, elektromotorisch betriebenen Ventilators *V* regulierbar schwach angeblasen werden konnte.

Zu genanntem Prüfungszwecke war ein inwendig noch extra mit Lampenruß angeschwärztes Blechrohr *g* dicht vor der Öffnung der zweiten Uviollinse ansetzend, auf der entgegengesetzten Seite mit einer bis zu 1 cm Durchmesser zu verkleinernden runden Öffnung versehen, welche die konvergierenden Strahlen der zweiten Linse noch eben durchließ und mit einem Stück auf beiden Seiten versilberten Uviolglases (durchlässig bei kurzer Insolation nur für 320—325 $\mu\mu$, bei längerer für 317—327 $\mu\mu$[22]), so daß mit der Lupe beim Hindurchsehen gegen eine starke Lichtquelle nicht das kleinste Loch zu entdecken war. Mittels eines Uranglases oder fluoreszierenden Gelatineplatte bestimmte man dann die Stellung eines scharfen Bildes, erzeugt durch die durch das Silber gehenden ultravioletten Strahlen.

Die fluoreszierende Platte wurde mittels starker Federn auf einer mattschwarzen von Metall *h* festgehalten, welche in den Nuten einer zweiten gleichartigen *i* und auf derselben seitlich verschiebbar ruhte. Zu dieser Verschiebung diente ein an ihrem einen Längsende in der Mitte angebrachter horizontaler 15 cm langer Stab,[23]) welcher in einer Führung *k* der mit Nuten versehenen tragenden Grundplatte lief. Diese, wie die zwei Uviollinsen und die Schwächungsapparate für das Licht, waren durch die im Bilde ohne weiteres erkenntlichen Vorrichtungen höher oder tiefer zu stellen und ließen sich außerdem samt und sonders den Schienen einer photometrischen Bank[24]) entlang verschieben, auf denen sie ruhten, und in irgendeiner Stellung festzuschrauben waren.

Über das, mit dem schon erwähnten Silberspiegel bedeckte Rohrende von *g* war der schlauchartige Ansatz einer Art Rucksack aus doppellichtdichtem Tuch gezogen und festgebunden, während der Rucksack selbst noch die Führung bei *k* und den Halter bei *l* in gleicher Art umschloß und auf der Rückseite der Metallplatte *i* zugeschnürt wurde. Dies Zuschnüren erfolgte z. B. nach Anbringung einer schmalen Kassette mit z. B. einer guten Spezialmarke von Platte oder einer Lumière Σ hinter dem Uviolglase auf *h*. Es konnte der Kassettenschieber nach der Zusammenschnürung recht wohl durch das ihn allseitig umgebende Tuch hindurch geöffnet oder geschlossen werden, wobei die Kassette auf den Nuten von *i* (siehe oben) aufstand und durch am Rand von *h* befindliche, erwähnte, starke Federn genügend festgehalten wurde. Außerdem

ließ sich dann noch die ganze photometrische Bank bis zum Schirm vor der Lampe mittels eines Drahtgestells mit darübergelegtem schwarzen Stoff vor jedem falschen Licht abdecken.

Bei ganz ruhigem Wetter, geöffnetem Fenster und Abzug brannte die Lampe ohne weiteres ganz konstant (z. B. bei 63,7 Volt und 5,5 Amp.) und es wurden durch Verschiebung der Führungsstange und höher- und tieferstellen von *i* eine Reihe von Bildern der Lampenöffnung mit gleich lang dauernder Bestrahlung durch Uviolsilberspiegel hindurch auf der photographischen Platte erzeugt (Moment bis zu 10 Sekunden Belichtung) und nach Entwickelung[25]) und Fixierung (übereinstimmend je 10 Minuten) mittels eines Hartmannschen Mikrophotometers und photographischen Keils unter den von Schwarzschild und Villiger[26]) und später von Koch (l. c.) angegebenen Vorsichtsmaßregeln ausphotometriert. Es seien hier nur einige Zahlen gegeben.

Tabelle 1.

Nr. der Marke	Stellung des photogr. Keils in m.	
	Platte I Geometrisch gleichwertige Stellen der einzelnen Marken.	Platte II Durchphotometrierung und Mittel
1	74,9	67,18
2	74,7	67,11
3	74,2	67,05
4	74,2	—
5	74,5	—
6	74,9	—

Am photographischen Keil entsprachen an der betreffenden Stelle etwa 1,5 mm einer Lichtintensitätsveränderung von 10 $^0/_0$, also dies als stetig angenommen ergäbe die Differenz 67,18—67,05 = 0,13 mm, d. h. bis zu 1 $^0/_0$ Lichtveränderung der Lampe etwa. (Diese Abweichung vom Mittel einer jeden, den obigen zwei Zahlen entsprechenden Messungsreihe, etwa $\pm$ 0,06 Einheiten betragend, die sich bei der Durchphotometrierung einer größeren Zahl Stellen, in dem einzelnen photographischen Bild, ergaben.) Diese Lampenkonstanz genügte, da ihre Abweichungen sicher kleiner, als die bei dem folgenden Photometrieren zu erwähnenden.

Desgleichen seien hier nur die Versuche mit der Schieberblende erwähnt. Dieselbe war durch je eine an jeder Seite angebrachte Schraube mit in $^1/_{100}$ mm geteilten Kopf, direkt ablesbar, bis auf 0,01 mm einzustellen, die Länge der Öffnung betrug 25 mm,

die größte benutzte Breite 16 mm. Bei Verschiebung z. B. eines Durchlasses von 4 mm Weite über die ganze benutzte Breite hinweg blieben für die einzelne Platte die Abweichungen innerhalb der eben erwähnten Fehlergrenzen für Keilstellung (z. B. 79,5 m —79,6—76,4 mm analog Platte I s. o.[27])

Leider war die Vorrichtung mit dem Silberspiegel bei den Messungen des so vorbereiteten Gesamtapparates, wegen der Unempfindlichkeit des Diaminpapieres für die von jenem Spiegel durchgelassenen Strahlen nicht zu benutzen. Doch durfte angenommen werden, daß bei Konstanz der Lampe im Intervall 317 bis 327 $\mu\mu$ diese auch für den fast angrenzenden 313 bis 280 genügende Geltung haben konnte.

Bei der Messung befand sich das frisch bereitete Diaminpapier unter einem Karton und Blechschirm, welche nur eben die die Marke abbildenden Strahlen durchließen. Jeder Ozongeruch im Zimmer wurde durch geeignete Ventilation, bezüglich Absperrung von der Lampe peinlichst zu vermeiden gesucht. Die Vergleichung der durch identische Lichtmengen bei verschiedener Intensität erzielten Marken erfolgte sofort bei senkrechter Aufsicht, bei Tages- und Gaslicht, auch bewegtem, sowie im monochromatischen gelben, da das Auge ein Maximum der spezifischen Unterschiedsempfindlichkeit für die dann grüne bis grünlich-blaue Farbe (des Diaminpapiers) besitzt. Dazu noch mittels einer Lupe in verschiedenen Lagen, durch Aneinanderlegen möglichst ohne Trennungslinie. Die ganz gleichmäßig gefärbten Bilder ließen zunächst ganz deutlich noch eine, mittels der Schieberblende hergestellte Lichtintensitätsdifferenz von 4—5 % erkennen. Eben noch gerade, aber sehr unsicher, eine von 2—3 %.

Da die Messungen wegen der Veränderlichkeit der Anfärbung 4—7 Minuten am besten keinesfalls überschritten, verfuhr man wie folgt: Es wurden in der Nähe der für die Vergleichung am günstigsten befundenen Lichtintensität stets 3 Marken hintereinander gedruckt, jede mit einer 3—4 % höheren Lichtstärke, als die vorhergehende (durch Verschiebung der Blendenöffnung), und zwar bei identischer Insolationszeit auf demselben Karton (s. Seite 113, Anm. 12) und darunter mittels schwächerer Lichtintensität, aber proportional längerer Belichtung (der Lichtmenge der obersten mittleren Marke entsprechend) eine vierte. Die oben beschriebene Art der Vergleichung ergab dann, ob deren Färbung an Stärke mit derjenigen der Tonung einer der oberen 2 Seitenmarken zusammenfiel, be-

züglich der der mittelsten gleich, oder schwächer als die am wenigsten, bezüglich stärker als die am tiefsten gefärbte war. Im zweiten Falle wurde die Abweichung von der Tonung der obersten mittleren Marke als der Vermehrung oder Verminderung der dieser mittelsten Marke zukommenden Lichtintensität (um $2^1/_2$ % ca entsprechend) im 1. als = 3—4, im 3. als > 5 % bezeichnet. Die folgenden Ergebnisse (dritte Vertikalkolumne der Tabelle) sind in jedem einzelnen Falle zahlreichen als einwandsfrei erachteten Wiederholungen entnommen, die ganz überwiegend mit einigen Abweichungen die Übereinstimmung der Färbung bei gleichen Lichtmengen, aber verschiedenen Intensitäten als innerhalb $2^1/_2$ % ca befindlich ergaben. Durchgehend bei den, für die besten gehaltenen Messungen.

Tabelle 2.

Relative Lichtintensität $= i$	Insolationszeit $= t$	Geschätzte Färbungsdifferenz in prozentualer Lichtintensität von $i = 1$ gegenüber diesem.
1	45″	
3/4	60	überwiegend ca. ± $2^1/_2$ %
1/2	90	„ „ ± $2^1/_2$ „
1/4	180	„ „ ± $2^1/_2$ „

Nun kann sowohl die Quecksilberlichthelligkeit und damit wohl auch i bez. i_1 um die als möglich erkannten ± 1 % schwanken (siehe Seite 98), als ferner die Anfärbungsgleichheit innerhalb $2^1/_2$ % des Wertes von i unsicher sein (siehe Seite 99). Im ungünstigsten Falle wird sich beides addieren und entweder während der Tonung mit $i\ t$, oder $i_1\ t_1$, alsdann i oder i_1 durch die Lampe um ± 1 % dauernd unterschieden sein. Herrscht z. B. tatsächliche, nicht bloß scheinbare Identität der Tonung zwischen (i — 1 % — $2^1/_2$ %) t und $i_1\ t_1$, so wäre das ein der photographischen Platte entsprechendes Verhalten und am einfachsten die Schwarzschildsche Regel[28]) anzunehmen, d. h. (i — $3^1/_2$ %) $t^x = i_1\ t_1^x$ zu setzen, wonach für i, i_1, t, t_1 = 1 — 0,25 — 45″ — 180″ z. B. $x = 0{,}974$. Für $i_1 \geqq 0{,}5$ genügten für dieses x schon die Fehlergrenzen der übereinstimmenden Farbe. Fast dasselbe x (0,975) gibt i — $2^1/_2$ % zugleich mit i_1 + 1 %. Gelten die umgekehrten Zeichen vor den Prozenten, so wird x im gleichen Verhältnis > 1. Die Fehlergrenzen der obigen Tabelle 2 schließen also das tatsächliche Bestehen einer sogenannten Plattenkonstante nicht aus für das Diaminnitratpapier.

Aber man hätte eine näher an 1 und damit an die Gültigkeit der erwähnten Regel heranreichende Konstante als bis jetzt bei photographischen Platten bekannt zu sein scheint; wird doch in einer Arbeit von A. Werner[29]) und Becker und Werner[30]) als höchster, für verschiedene Plattensorten gefundener Wert von x, 0,921 für Belichtung mit blauviolett angegeben.

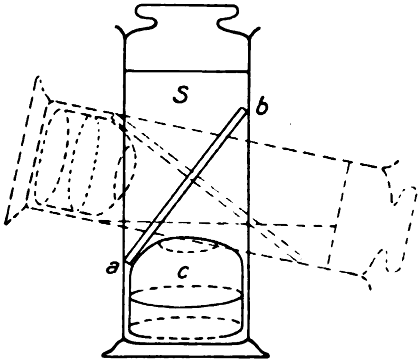
Leider war eine größere Annäherung von x an 1 durch größere Variation von i untunlich, da die t dann aus schon genannten Gründen zu lang wurden. Immerhin erhellt, daß die Färbung des Diaminpapiers innerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens, sowie der angewandten Wellenlängen und Intensitäten für gleiche Lichtmengen sich gleich fand und damit die auf Seite 94 gegebene Schlußfolgerung an Wahrscheinlichkeit gewinnt, daß gleiche Mengen von Licht auch identische von Sauerstoff aus der Nitratgruppe des Phenylendiaminsalzes abspalten.

3. Mikrophotometrische Messungen an einer mittels Acetylentetrabromid dargestellten sensiblen durchsichtigen Schicht.

Nach Erwähntem lag es nahe, das schon gebrauchte Mikrophotometer auch für die Messungen der Anfärbungstiefe zu verwenden. Die Möglichkeit war allerdings nur gegeben, wenn es gelang die das Diaminpapier anfärbende Substanz ebenso durchsichtig zu machen, wie das Gold im Rubinglase, oder so durchscheinend, wie die Schwärze der entwickelten photographischen Platte. Trotz vieler Mühe glückte dies bei dem *p*-Phenylendiaminmononitrat nicht. Die allerdings in absolut methylalkoholischer Lösung von ersterem und Kollodiumrückstand unter Eindunsten erhaltene, glasartige Masse wird doch leicht schwärzlich und die schöne gleichmäßig blaue, durchsichtige Anfärbung im Licht der Quecksilberlampe erscheint schon bei mäßiger Vergrößerung durch entsprechend getonte kleine Kristalle verursacht, also zum Mikrophotometrieren ungeeignet.[31])

Dagegen gelang es, Acetylentetrabromid und *p*-Phenylendiamin mit Hilfe von Acetylcellulose (in Lösung wohl genügend ultraviolett durchlässig)[32]) in völlig durchsichtiger Schicht und ebenso die damit erzielten blauen Anfärbungen auf Glas zu erhalten;[33]) welche unter bestimmten Bedingungen, auch bei der im Mikrophotometer üblichen Vergrößerung betrachtet, völlig homogen blieben, sich also zum Photometrieren mit diesen eignen konnten.[34])

Zu letzterem Zweck wurde eine Lösung von 0,5 Gramm reinster Acetylcellulose (Schuchardt[35]) und eine solche von 0,2 Gramm aus absolutem Alkohol kristallisiertem *p*-Phenylendiamin, beide in je 10 cbcm reinem Chloroform aufgenommen und miteinander gemischt, ferner 2 ccm Acetylentetrabromid + 1 ccm des entsprechenden Chlorids zugefügt, da letzteres das Eintrocknen gegenüber dem Chloroform und doch nicht zu sehr im Vergleich zum Tetrabromid verlangsamt, auch viel weniger rasch und nur sehr schwach grünlich in kurzwelligem Licht unter diesen Umständen anfärbt, wie etwaige Reste von hartnäckig zurückgehaltenem Chloroform selbst, welche beide zudem sich sehr wahrscheinlich, nach allen bisherigen Erfahrungen bez. der Beziehung von Lichtmenge zur photochemi-



Figur 2.

schen Zerlegung dieser 2 Stoffe, wie das im gleichen Zustand befindliche Bromid verhalten werden.

Jedenfalls war es geboten, möglichst kurze Insolation und nicht zu starke Beleuchtung anzuwenden, um so mehr, als auch *p*-Phenylendiamin selbst, unter den folgenden Bedingungen, in entsprechender Art lichtempfindlich ist.

Die Verdunstung des Chloroforms ist noch zu rasch, um durch einfaches Übergießen einer reinen Glasplatte mit der genannten Lösung oder Eintauchen jener in dieselbe, eine genügend gleichmäßige Schicht auf der Platte nach dem Eintrocknen zu erhalten.

Hierzu diente folgende Vorrichtung (siehe Figur 2). Ein Standzylinder *S* mit gut eingeschliffenem Glasstopfen enthielt die eben beschriebene hineinfiltrierte Lösung und ein ziemlich eng hineinpassendes Stück eines beiderseits offenen, oben etwas eingeschnürten, nicht zu dickwandigen kurzen Glaszylinders *c*. Durch die Ein-

schnürung konnte eine Glasplatte *a b* in der bezeichneten Lage stehen. Mittels sehr vorsichtigem Neigen des Zylinders in die punktierte Lage, so daß *a b* noch nicht von *c* abrutschte, rasches Wiederaufrichten, wodurch die Lösung über *a b* floß und sofortiges Zurückgehen in eine Stellung, bei welcher die Platte im Zylinder in möglichst horizontaler Flächenrichtung, konnte sich die Schicht auf derselben genügend gleichmäßig ausbreiten, ohne daß irgend etwas merklich in dem mit gesättigten Dämpfen erfüllten, geschlossenen Gefäß verdunstete. Der Zylinder wurde dann nach nicht zu kurzer Zeit, immer bei wagerechter Lage von *a b* geöffnet, mit einer Pinzette dasselbe in unveränderter Lage herausgeholt und sofort auf einer Unterlage von Fließpapier und auf eine durch Wasser oder Dampf schon vorher geheizte Platte gebracht, bis das Chloroform genügend rasch verdunstete (1—2 Minuten) und die Schicht so zäh noch war (aber von durchaus gleichmäßiger und durchsichtiger Beschaffenheit auch unter der Lupe,[36]) daß bei senkrechter Stellung von *a b* mit der Breite, Länge horizontal, keinerlei Ablaufen während der Exposition stattfinden konnte. Dann war ein Überschuß von Bromid neben genügend Diamin bez. der sensiblen Masse vorhanden. Nach Reinigen der Rückseite der Platte von unten mit Chloroform und Watte (zur möglichsten Vermeidung der Einwirkung von Chloroformdämpfen auf die empfindliche Fläche) wurde sofort insoliert und gleich behufs Trocknung in einem mit Paraffinstücken gefüllten Exsikkator aufgehoben, der um so besser konservierend auf die Färbung der Platte zu wirken schien, je mehr Exemplare derselben darin schon getrocknet waren. Leider ließ sich eine zuweilen an den unbelichteten Stellen der Platte bei diesem Prozeß eintretende Trübung nicht beseitigen, die unter Umständen auch auf die Anfärbung überging, welche sonst, wie erwähnt, schön durchsichtig und gleichmäßig blau war.[37])

Messung.

Leider stellte es sich heraus, daß die Benutzung von Uviollinsen in dem beschriebenen Apparat wegen der Unempfindlichkeit der eben erläuterten Platte gegenüber dem von diesen Linsen durchgelassenen Wellenlängenbereich bez. zugehöriger Intensität untunlich war und so wurden die Uviollinsen durch Pflügersche Quarzsteinsalzachromate ersetzt.[38]) Bei einer Auseinandernahme ihrer Teile, Reinigen und Neufüllung der Zwischenräume mit reinem Glyzerin, bei welcher Füllung entstandene kleine Hohlräume nach etwa

$^1/_2$ jähriger Benutzung wieder tadellos entfernt wurden, und genauerer Zusammenfügung erwies es sich, daß jede Linse zwischen einer solchen aus Quarz und einer Quarzplatte, beide 5 mm dick, senkrecht zur Hauptachse geschliffen und von entgegengesetzter Drehung,[39]) die etwa ebenso starke Steinsalzlinse enthielten, daß also die Strahlen der Quecksilberlampe eine etwa 20 mm starke Quarz- und entsprechend halb so starke Steinsalzschicht zu durchdringen hatten. Die Reflexion und Absorption, namentlich letztere, waren im Vergleich zu den Uviollinsen daher bedeutend stärker und konnte angenommen werden, daß wohl kaum Strahlen unterhalb 210 $\mu\mu$ und nach bereits Erwähntem solche viel über 250 $\mu\mu$ mehr wirksam waren. Die Anwendung von Sektorblenden, zum mindesten zur Kontrolle, erschien hier unbedingt notwendig, desgleichen wurden die zwei Quarzsteinsalzachromate zeitweise, der eine durch eine rechts und der andere durch eine fast gleiche linksdrehende, senkrecht zur Hauptachse geschnittene Quarzlinse ersetzt, wodurch allerdings der einwirkende Wellenlängenbereich gegen 180 $\mu\mu$ hin vergrößert bei der Dicke der Linsen (A. Pflüger, Phys. Zeitschr. 5, 215, 1904) und den tunlichst kurz gehaltenen Insolationszeiten aber die eventuell ausbleichende Wirkung etwaiger ozonisierender Strahlen zu vernachlässigen war.

Für das Photometrieren im Mikrophotometer stand mir das des hiesigen physikalischen Instituts zur Verfügung mit bestem Dank für Einwilligung des Direktors desselben des Herrn Geheimrat Professor Wiener. Es war dasselbe mit Objektkreuztisch (Bewegung durch Zahn und Trieb) und vollständiger Positionsdrehung des Objektträgers ausgerüstet, sowie mit niederzulassender Schutzblende zur Abhaltung seitlichen Lichts vom Objekt, und zeigte im übrigen die bekannte Einrichtung.

Der sogenannte photographische Keil konnte der Unempfindlichkeit der Schicht wegen nicht in analoger Art wie bei photographischen Platten hergestellt werden und man mußte sich wie folgt behelfen: Eine Quecksilberlampe für 220 Volt, welche ein ziemlich gleichmäßiges ca. 11—12 cm langes, $1^1/_2$ cm in der Breite haltendes Leuchtrohr besaß, wurde mit diesem vor der Kassette eines Scheinerschen Sensitometers, etwa 12—15 cm entfernt und möglichst parallell der Längsrichtung der Kassette aufgestellt, dann ein $1^1/_2$ mm dünner geschnittener Glasstreifen mit der Schicht bedeckt, in die Kassette gebracht und drei Minuten in üblicher Tourenzahl gedreht. Trotz der sehr anzufechtenden Versuchsanord-

nung zeigte der Streifen bei oberflächlicher Betrachtung (aber auch mit der Lupe) in den stärker getonten Partien anscheinend gleichmäßig abfallende Anfärbungstiefen.

Da nun aber bei einem solchen Streifen von gleichmäßig in der Art eines photographischen Keils abfallenden Intensität der Färbung keine Rede sein konnte und damit auch keine Untersuchung über Gradation und Empfindlichkeit der Platte möglich, so wurde zunächst mikrophonometrisch mittels vorher auf einer solchen erzeugten Insolationsmarken (durch wenig, aber um gleich viel unterschiedene, bestimmte Intensitäten), nach beieinanderliegenden Stellen $s_1\ s_2\ s_3 \ldots$ der Keilschicht gesucht, zwischen denen bei möglichst konstanter gegenseitiger Entfernung etwa zufällig, die Farbtiefe genügend nahe linearem Abfall, möglichst weit innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche vermuten ließ. Entspräche dann z. B. $s_1 - s_2$ einer Differenz der zugehörigen rel. i von $2^1/_2\,^0/_0$, so ergab sich mittels dem unter ca. $2\,^0/_0$ noch anzeigenden Mikrophotometers, ob innerhalb $s_1 - s_2$ von diesen beiden ab, erst die gegen $2\,^0/_0$ (unter Voraussetzung genau linearer Abnahme) von s_1 bez. s_2 abweichenden Stellen deutlich merkbare Änderung der Anfärbung, für s_1 im entgegengesetzten Sinne wie für s_2 aufwiesen. Für größere Intervalle $s_1 - s_x$ stellte man zunächst die Lage derjenigen Tonungen fest, welche den Plattenmarken der rel. $i = 93^3/_4$, 95, $97\,^1/_2$ entsprach und verfuhr zwischen diesen wie eben angegeben. So ließ sich eine höchstens um ca. $2\,^0/_0$ von der strengen abweichende Linearität aussuchen.

Dann wurde tunlichst mit Lichtmengen operiert (bei den eigentlichen Untersuchungen), die eine entsprechende Tonung zwischen $s_1, s_2, s_3 \ldots$, oder eine möglichst denselben nahegelegene verursachten. Bleibt Belastung und Stellung der Lampe wie auch des Sensitometers bezüglich der Kassette genau erhalten, so werden sich diese Stellen immer wieder am gleichen Ort im allgemeinen befinden.

Dies ist darum notwendig, weil Keil und Platte am besten stets gleich oder möglichst bald nach der Herstellung zur Messung benutzt werden. Sonst stellt sich, namentlich bei ersteren, bald eine Unregelmäßigkeit der Anfärbung im Photometer ein, welche griesartig wird und Kornbildung zeigt. Auch bei vollkommen klarer und homogener Anfärbung mißlang es vorläufig so genau wie mit der photographischen Platte auf Verschmelzung der Färbung mit der des Keils einzustellen, da dies im besten Falle nur bei scharfem

Fixieren auf die Mitte des Bildes stattzufinden schien, jedoch war der Punkt möglichster Gleichheit bei wiederholter Einstellung bis auf Bruchteile von Prozenten zu erhalten.

Bei Durchphotometrieren einer etwa $^1/_2$ cm im Durchmesser enthaltenden Marke in einer Richtung ergab sich z. B.

Keilstärke in mm 55,3 (Rand) — 58,2 — 59,9 — 57,7 — 59,9
„ „ „ 63,1 — 63,1 — 61,9 — 63,5

Die folgende Tabelle 3 wird im allgemeinen verständlich sein. Auf ein und derselben Platte, z. B. Nr. 2, Tabelle 3A sind drei Marken durch i = 105 — 100 — 95 mit konstantem t erzeugt. Eine vierte mit i_1 = einem vielfachen, oder Bruchteil von 100, z. B. 75 und $i_1\ t_1 = 100 \cdot t$, also $t_1 = {}^4/_3\ t$. Wenn nun die Unterschiede der Keilstellung zwischen 105 — 100 — 95 (unter Differenz in der Tabelle) genügend untereinander gleich bez. linear sich verändernd zeigten, so wurde aus der Keilstellungsdifferenz für $^4/_3$ mal 75 gegenüber 1 mal hundert die Abweichung in $^0/_0$ Lichtintensität des ersteren Produkts von der Gleichheit mit 1 mal hundert (unter $^0/_0$ Abweichung in der Tabelle) in bekannter Art abgeleitet. In Tabelle 3B bedeuten die eingeklammerten Keilstellungen, daß sehr schwache, aber gleichmäßige Trübungen (siehe Seite 103) eintraten, welche anscheinend noch Messungen zuließen, aber die Keilstellung erhöhten.

Die Abweichungen = d von $i_1\ t_1$ gegenüber 100 t sind in Tabelle 3A besonders groß (bis zu 5 $^0/_0$) und durchweg negativ, welches auf eine Plattenkonstante zu deuten wäre. Jedoch befinden sich hier 4 Marken auf einer Fläche, zuerst i = 100, zuletzt i_1 erzeugt. In der Zwischenzeit konnte daher etwaige, äußerst geringe Verdunstung von Halogenid aus der Schicht die Empfindlichkeit derselben doch etwas verringern (vergleiche Seite 91). Tatsächlich erscheinen in Tabelle 3B mit nur 2 Marken auf einer Platte (mit verschiedenem t), die, mit Hilfe von Nr. 5 und 9 derselben (s. Seite 107 und 108), auch in Prozenten ausgewerteten d,[40]) positiv und negativ, viel kleiner und etwa gleich verteilt, selbst wenn man die von Nr. 14, 15, 16 mittels Nr. 13 (siehe Seite 109) noch dazu einschätzen darf. Auch möchten die auf Seite 116 (Anm. 43) in ihrer Wirkung erwähnten etwaigen Bromwasserstoffspuren im Tetrabromid bei den in Tabelle 3A gegenüber 3B benutzten kurzwelligeren Strahlen und schwächeren Anfärbungen (bis auf eine Ausnahme) vielleicht mitgespielt haben.

Die sehr mühsam erhaltenen Ergebnisse beziehen sich auf aus demselben Grund wie Seite 101 nur sehr wenig variierte Lichtstärken.

Tabelle 3.

A. Ohne Achromaten mit Schieberblende.

Platte 1.

1) Prüfung Verschieb. von 4 m Öffnung über 12 m (Beispiel).

	rechts			i. d. Mitte		links	
Keilstellung in mm i. M.	56,7	55,9	56,0	56,15	55,9	55,9	56,5

2) Aufsuchung einer Stelle nahe linear abf. Farbint. a. Keil u. Prüf. d. Rec. Regel

Rel. Intensität	Bel.-Zeit	Platte 2			Platte 3			Platte 4		
		Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.	Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.	Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.
105	*t*	56,65			57,10			55,81		
			1,80			1,80			1,61	
100	„	54,85			55,30			54,20		
			2,50			3,92 (?) (?)			2,00	
95	„	52,35			51,38			52,20		
75	4/3 „	52,48	÷ 2,37	÷ 5						
50	2 „				54,60	÷ 0,70	÷ 2 ca.? extrap.			
25	4 „							52,93	÷ 1,27	÷ 3,3

B. Mit Achromaten und a) Sektorblende.

1) Stelle nahe linearer Abfallung

Platte 5.

Rel. Intensität	Belicht.-Zeit	Keilst. i. mm	Differenz
93¾	2 *t*	57,0	
			4,7
100	„	61,7	
			9,6
87½	„	52,1	
			8,0
100	„	60,1	

Rel. Intensität	Bel.-Zeit	Platte 6			Platte 7			Platte 8		
		Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.	Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.	Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.
200	1/2 *t*	58,65 (63,55)	0,55	0,7						
100	*t*	58,10 (63,56)						61,7		
100	„				60,95 (73,37)					
50	2 *t*				61,04 (73,0)	0,09	0,1	61,1	÷ 0,6	÷ 0,8

b) Schieber-

Platte Nr:		9		10		
Relative Intensität	Belichtungszeit	Keilst. i. mm	Diff.	Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.
200	½ t	—		—		
105	t	78,5		—		
			0,2			
100	"	78,3		79,10		
97,5	"	—	0,5	—		
95	"	77,8		—		
50	2 t	—		79,10	± 0,0	0,0

Die Keildarstellungsfehler mögen im Maximum 3—4% betragen, die des Mikrophotometrierens die üblichen 1—2% gewesen sein. Leichter wie bei photographischen Platten ließen sich hier Unregelmäßigkeiten der Schicht vermeiden, da die Anfärbung bei langwelligem Licht kontrollierbar bleibt. In Wirklichkeit dürfte die Gesamtabweichung der Tonung von der Gleichheit für identische Lichtmengen in Tabelle 3B unter 3% geblieben sein, so daß die bei Diaminnitrat Seite 101 gezogenen Schlüsse in verstärktem Maße und die von Seite 94 für die Acetylentetrabromidplatte gelten.

Bei der geringen Löslichkeit des p-Phenylendiamins in Chloroform empfahl es sich, nach Seite 94, bei noch guter Photometrierbarkeit möglichst geringe aktinische Bromabspaltungen bez. schwache Anfärbung anzuwenden. Benzidin erwies sich in Chloroform aufnahmefähiger (0,8 Gramm leicht in 20 ccm[42]).

Die Zukunft muß lehren, inwieweit die eben erläuterte, jedenfalls nur ganz reine Substanzen[43]) voraussetzende Plattenmethode zu vervollkommnen ist. Auf jeden Fall dürfen die vorliegenden Versuche nur als erste einleitende gelten.

4. Spektroskopische Ermittlungen.

Es erschien wünschenswert, aus nachher anzugebenden Gründen das Diaminnitratpapier und daran anschließend bereits erwähnte Diaminsalze und Lösungen des Benzidins in der gleichen Art verwendet, sowie die Acetylentetrabromidplatte spektroskopisch mit beliebig ausgewählten photographischen Kopierpapieren zu vergleichen.

Vor dem Spektroskop von Franz Schmidt und Haensch mit fester Minimalablenkungsstellung und bilateralem Spalt (0,47 mm

blende.

11		12		13		14		15		16	
Keilst. i. mm	Diff.	Keilst. i. mm	Diff.	Keilst. i. mm	Diff.	Keilst. i. mm	Diff.	Keilst. i. mm	Diff.	Keilst. i. mm	Diff.
—		—		—		64,95	0,82	65,5	÷0,16	—	
								65,36			
—		38,3		—		—		[41])		—	
			0,6								
73,6		37,7		64,0		64,13		65,66		64,4	
					4,5						
—		—	0,9	59,5		—		—			
—		36,8		—		—		—			
72,9	÷0,7	—		—		—		—		64,2	÷0,2

Öffnung), dessen Fernrohrokular durch eine der Exposition (Insolation) dienende photographische Kamera ersetzt wurde und das mit Glasachromaten und Rutherfordprisma, bzw. Quarzoptik- und Kornuprisma (brechender Winkel 60 Grad) ausgerüstet war, befand sich eine Kondensorlinse, 4 cm Öffnung, 8,1 cm Brennweite (Natriumlicht) aus rechtwinklig zur Achse geschnittenem Bergkristall. Eine mit 49 Volt, $4^1/_2$ Amp. durchschnittlich betriebene Quecksilber-, auch Amalgamquarzbogenlampe (Quecksilber 60%, Wismut und Blei 20%, Zink und Kadmium je $^1/_2$ %) bei niederer Belastung die Quecksilberlinien zeigend und ein mit 40 Volt 5 Amp. betriebener Eisenlichtbogen erwiesen sich benutzbar. Zur Erkennung der Linien nahm man einesteils das Quecksilberspektrum auf einer Wrattonplatte auf und benutzte andererseits die Hallwachssche Tafel,[44]) indem (da dieser mit Quarzflußspatachromaten arbeitete) auch noch auf Lentapapier mit Pflügerschen Quarzsteinsalzachromaten (Seite 103) Aufnahmen stattfanden. Außerdem dienten die Bleilinien im Vergleichsprisma und der Uviolsilberspiegel (siehe Seite 97)[45]).

Eine $11^1/_2$%ige Lösung (ein eventuell minimes Unaufgenommenes bleibt unbeachtet) sehr reinen Diaminnitrats ergab auf damit getränktem und getrocknetem Filtrier-, Aquarell- und Kartonpapier nach 5 Minuten 313 $\mu\mu$, daneben 302 und 297, ganz schwach erkennbar 245. Im sichtbaren Licht auch noch 15—20 Minuten keine Anfärbung bemerkbar. Zwei Sorten Celluloidinpapier zeigten dagegen bei identisch spektraler Beleuchtung mit der des Diaminnitrats zusammen mit Rembrandtpapier nach $^1/_2$—$^1/_3$ Minute stets deutlich 366 neben 313, und ein Fall nur schwech erkennbar 302, bildeten also im Gegensatz zum Diamin mehr Linien nach der Seite des sichtbaren Spektrums, weniger nach dem Ultraviolett zu.

Demgemäß sind diese Papiere nach längeren Wellen hin empfindlicher als das mit Diaminsalz versehene. Die anderen, eingangs (Seite 108) neben dem Diaminnitrat erwähnten Lösungen [46]) auf Kartonpapier bez. die Tetrabromidplatte zeigten, wie das Diaminnitrat nach 2—5 Minuten die erste Anfärbung bei 313 $\mu\mu$, obwohl in Lösung Chlorbenzol [47]) und sehr wahrscheinlich Brombenzol viel tiefer im Ultraviolett erst absorbieren. Da diese nun im Licht primär Halogen abspalten und falls nur absorbiertes Licht chemisch wirkt, sollten die ersten Anfärbungen weit tiefer bei kürzeren Wellen als 313 $\mu\mu$ erfolgen, und das Phenylendiamin (Benzidin) müßten demnach die betreffenden Photoreaktionen für längere Wellen sensibilisiert haben. — Nun ist Benzidin z. B. hier gewissermaßen ein oxydabler Stoff, es wird durch das photochemisch abgespaltene Chlor gerade wie durch ein Oxydationsmittel in ein Imin verwandelt. Nach Chr. Winther [48]) bestimmt nun der oxydable Stoff die Empfindlichkeit und da Anilin nach Hartley und Toluidin in der Gegend von 300 $\mu\mu$ an absorbieren, werden es wahrscheinlich auch Benzidin und *p*-Phenylendiamin nicht erst bei kürzeren Wellenlängen tun. — Diaminnitratpapier und in gleicher Art sich verhaltende der erwähnten sensiblen Schichten würden sich also in spektraler Hinsicht besser wie photographische Papiere, z. B. für orientierende photometrische Untersuchungen über ultraviolettte Sonnenstrahlen, etwa im Ballon oder Luftschiff eignen. Doch müßten vorerst noch gewisse, sich von selbst aus dem bisher Berichteten ergebende Schwierigkeiten überwunden werden.

Soll unter gleichen Bedingungen die erste Anfärbung im Ultraviolett tiefer als bei den erwähnten Diamin- und Benzidinpapieren liegen, so muß auf Grund des im vorigen Abschnitt gefundenen ein mit Hilfe des Lichts sich oxydierender Stoff gewählt werden, dessen Absorption entsprechend weiter als die des Diamins bez. Benzidins nach dem Ultraviolett hin beginnt. Nimmt man als Arbeitshypothese an, daß dann weiter die erste Anfärbung durch die am kräftigsten von der sensiblen Schicht absorbierenden Strahlen erfolgt, welche auch noch in der Lösung dieser Schicht eine nur langsam mit der Verdünnung weichende Absorption veranlassen, so genügt es, wenn die erste solche gegen das Ultraviolett hin auftretende, aus den Diagrammen Hartleys leicht erkennbare tief genug innerhalb des kurzwelligen Gebietes liegt.

Für das lichtempfindliche, zu Chinon und dessen Derivaten [49]) oxydierbare Phenol findet das auch in Gegenwart von Kalihydrat

noch eben unterhalb des bekannten ultravioletten Sonnenspektrumendes hin statt.[50]) Da Phenol zu unempfindlich und Halogenderivate zuweilen sehr analoge Absorptionsverhältnisse zu den Stammsubstanzen zeigen, wurde Trihalogenphenol gewählt, und indem dies nur unter Chlorherausnahme zu Chinon oxydierbar erschien, als chemischer Sensibilisator Kalihydrat benutzt, d. h. das betreffende Salz oder dieses mit Alkaliüberschuß verwandt. — Im letzteren Fall a) entstand auf Filtrierpapier (wegen des Kaliüberschusses) eine viel unempfindlichere Schicht, als mit ersterem auf Aquarell, — b) namentlich dieses auf gehärtetem Filtrierpapier. Die Tonnng im Quecksilberlicht war für das Tribromphenol kräftig gelblich rotbraun, für Ersatz durch Chlor bräunlicher, durch Jod ins Violette gehend. — Es zeigte sich tatsächlich, daß für erwähntes Bromphenol nach a) bei 3 mm Spaltöffnung 80 Volt 6 Amp. der Quarzquecksilberbogenlampe erst in einer Stunde, bei b) schon in 15 Minuten (85—86 Volt 5 Amp.) und zwar 265 und 254 $\mu\mu$ sich abbildeten, neben 280 und 289 (sehr schwach) im ersten Fall, 270 im zweiten. Auch im Eisenbogen unter bis 253 noch durchlassenden, chlorfreiem Benzylazetat (Pflüger[51]) zwischen Quarz zeigte sich dementsprechend eine bedeutend stärkere Anfärbung als unter bis 280 durchlässigen Benzylbenzoat (nach demselben Autor). Im Uviollampenlicht und direkten Sonnenlicht nur sehr schwache Anfärbung erzielbar. Verwandt 3,3 g in 10 ccm normaler[52]) oder 4- normaler Kali- bez. Natronlauge (aus Natrium). (Tränken der Schicht und Lufttrocknen, bez. in der Wärme.) Die Reaktion geht unter Chlorabspaltung entsprechend der Belichtungszeit vor sich, wie verschiedene in verschlossenen, z. T. lichtgeschützten Quarzröhrchen mit 15—30 volumenprozentiger Lösung von Trichlorphenol in 4 bis 6fach normalem Kalihydrat unter Berücksichtigung der Erwärmung und des Chlorgehalts lehrten und wobei eine von oben her, durch den Luftsauerstoff offenbar eintretende Färbung, zu beobachten ist. Die titrimetrische Chlorbestimmung nach Ansäuern mit Schwefelsäure, Filtration und Auswaschen, bei dem Filtrat ergab innerhalb der Fehlergrenzen für gleichlange und gleichstarke Belichtung, z. B. 2,35—2,33—2,55 ccm $^1/_{10}$ normal Silbernitrat. Die einfache Kalisalzlösung ohne Alkaliüberschuß zeigt jedoch die Abscheidung eines festen Absatzes an der bestrahlten Innenwandung, dessen Natur bisher noch nicht aufgeklärt wurde.

Von Interesse würden Versuche sein, zu ermitteln, inwieweit es gelingt, das Tribromphenolpapier zum Nachweis für Strahlen,

jenseits des bekannten Sonnenspektrumendes 291,21 $\mu\mu$[53]) zu verwenden.

Anmerkungen.

1) Bisherige Literatur: Photograph. Wochenbl. **33.** 3, 21. 1907. — I. pr. Ch. [2] **77.** 262. 1908. — Zeitschr. f. physik. u. chem. Unterr. VI. 289. — (Nov. 1908) — Verhdlgn. D. Naturf. u. Ärzte, Köln 1909. — Chem. Ztg. **31.** 267. 1910. — Das unkorrigierte, leider längere Zeit übersehene Referat daselbst 1909, Seite 971 (abgedr. in Eders Jahrb. f. Photographie 1909) enthält sinnentstellende Druckfehler uud Versehen.

2) Diese Lichtreaktion gehört zu einer ganz speziellen Art, bei welcher ein, vor der Insolation zugesetzter Stoff, nicht nur durch Bindung und Umwandlung von Produkten des Lichts mittels einer Dunkelreaktion als chemischer Sensibilisator oder Sensitator wirkt (nach H. W. Vogel), sondern wohl auch als optischer Sensibilisator (siehe letztes Kapitel Seite 28) und drittens, indem die von ihm veranlaßte Entstehung einer farbigen Substanz mit Farbstoffeigenschaften die Photoreaktion und deren Verlauf zu erkennen und verfolgen gestatten.

In ähnlicher Art kann auf mehr anorganischem Gebiet die Umwandlung von Reaktionsprodukten durch Uransalze, chemische, eventuell lichtkatalytisch von ihnen beeinflußte Dunkelvorgänge, sichtbar werden lassen. Der z. B. in Gegenwart von 5 % Äthyl- (auch Methyl-) uretan sehr langsam verlaufende Vorgang einer Trübung von 1—$7\frac{1}{2}$ %iger Lösung von Uranylsulfat bez. Acetat führt im Sonnenlicht sehr bald ($\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Stunde ca.) zu derselben und schließlich zur Undurchsichtigkeit, besonders rasch bei Acetat zu wolkiger Ausscheidung und reichlicher Niederschlagsbildung (Flüssigkeitstemperatur $18\frac{1}{2}$—24°). Die Annahme einer Esterverseifung (gegenüber einer Oxydation) erscheint nach analogen Versuchen Neubergs (Biochem. Zeitschr. **13.** 305. Jahrg. 1908) an Glyceriden (Fetten) näherliegend. Die Produkte jener Esterverseifung des Uretans sind Carbaminsäure, bez. kohlensaures Ammon, d. h. Ammonsalze aus freier Säure des Urans, einerseits; andererseits Alkohol ($NH_2COO C_2H_5 + 2 H_2O = NH_3 + HOCOOH + C_2H_6O$) der, in Gegenwart jenes Metalls bekanntlich photochemisch zu Aldehyd oxydiert wird. Bezüglich dessen Einwirkung auf Uretan und Ammonsalze bestehen jedoch bei Nichtanwesenheit spezieller Kondensationsmittel Gleichgewichte (vgl. Simon, comptes rendues **142.** 790. Jahrg. 1906), so daß es gelang, gegenüber einem ergebnislosen blinden Versuch im Dunkeln nach Ausfällung des Uretans aus dem Insolierten als Phosphat und Filtration, in den ersten Kubikzentimetern des Destillats eine schwache, aber deutliche Reaktion auf Aldehyd mit fuchsinschwefliger Säure zu erhalten. Die Prüfung auf Ammoniak (Formalinprobe nach Malfatti-Ronchèse) gelang nicht ebenso sicher.

3) Von Willstätter und Piccard als merichinoid bezeichnet, siehe z. B. Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft. **41.** 1458. 1908. Literatur siehe im wesentlichen Madelung, l. c. **44.** 626. 1911.

4) Denn diese Lichtreaktionen werden, selbst wenn langsamer und unvollkommener auch ohne Gegenwart der sie anzeigenden Stoffe ablaufen.

5) Über eventuelle Substitution im Kern dabei durch Halogen siehe J. Piccard, l. c. **44.** 959. 1911; vgl. aber auch Madelung, l. c. 1674. Zum Nachweis der Halogenphotoabspaltung könnte man z. B. auch an die Leukobasen von E. König

(C.-Bl. 1904. 1773) denken; doch sind sie gleichzeitig sauerstoffempfindlich im Licht und zwar im Gegensatz zu obigen, hier in freiem Zustand angewandten Diaminen mit derselben Tonung.

6) W. H. Ross, I. Am. chem. Soc. **28.** 786. 1906.

7) Wegen der Schwerlöslichkeit des Nitrats, bereitet durch zweimaliges Eintauchen eines Aquarellpapierstreifens in Aether, Benzidinlösung und dazwischen in verdünnter Salpetersäure, unter jedesmaligem vorherigem, nicht zu scharfem Trocknen. Übrigens scheinen außer salpetersauren Salzen und wie bekannt, Nitroderivaten, auch Nitrosoverbindungen im Ultraviolett Sauerstoff abzuspalten, wie z. B. in diesem eine ätherische Benzidinlösung auf Papier (Filtrier-) nur nach Zugabe von etwa zum Monosalz hinreichender Nitrosophenylglyzinsäure $C_6H_5N \cdot NO \cdot CH_2 \cdot COOH$, unter Quarz sich bläut (Über Verwendung anderer Nitrosoderivate für lichtempfindliche Schichten siehe Meister, Lucius und Brüning, Höchst, Pat. C.-Bl. 1906. II. 839.).

8) Demnach wäre bis jetzt in der Hauptsache beobachtet:

a) Addition von Chlor und Benzol in sichtbarem Licht. (Im Ultraviolett siehe Fr. Russ, Ber. d. D. chem. Ges, **1905.** 1310.)

b) Eintritt von Chlor in den Kern durch dasselbe mit Hilfe von Katalysatoren, z. B. Slator, Zeitschr. phys. Chem. **45.** 513. 1903; Schluederberg, J. of Phys. Chem. **12.** 544. 1905.

c) Austritt von Chlor aus dem Kern wahrscheinlich durch das gleiche Mittel im Ultraviolett.

9) Zeitschr. f. wissensch. Photogr., Photophys. u. Chem. **4.** 95. 1903.

10) Chem. Z.-Bl. 1910. I. 23 und 1911. I. 723.

11) Nach I. Stark (Physik. Zeitschr. **9.** 893. Jahrg. 1908) eine Folgerung der Elektronen- und Leitquantenhypothese. Siehe vor allem auch R. Luther und Fr. Weigert, Zeitschr. f. phys. Chem. **53.** 385. 1905; M. Trautz, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie, -Physik u. -Chemie. **6.** 169. 1908; A. Byk, Ber. d. Dtsch. Physik. Ges. **6.** 67. 1908.

12) Hierzu eignete sich am besten ein für Federzeichnungen geeignetes Kartonpapier, sogenannter Schabkarton. Die Lösung wurde auf Streifen desselben 5 : 8 cm möglichst gleichmäßig übergegossen und mit einem Glasstab verteilt und abgestrichen, mit Filtrierpapier am Rand abgetupft und im evakuierten oder kohlensäuregefüllten Exsikator nur eben getrocknet. Im ersten Falle die Luft durch byrogallussaures Kali eingelassen, da das Papier, da es ein Salz enthält, nach Erwähntem durch passende Oxydationsmittel in genügend schwacher Konzentration z. B. Brom, salpetrige Säure oder H_2O_2 gebläut bez. verändert wird. Nur solches Papier wurde verwandt, bei dem eine probeweise Anfärbung, auch unter der Lupe, sich durchaus gleichmäßig erwies.

13) Dafür spricht, daß in 20 cm Lampenentfernung (35 Volt 5 Amp.) nicht durch Wärme, 2 ccm Tetrabromid im Quarzrohr in 10 und 20 Minuten ca. 6 und 14 mg Brom unter Braungelbfärbung durch Thiosulfattitration ergaben. (Nähere Untersuchung bez. Umkehrbarkeit der Reaktion von Interesse.) Dieselbe Menge Halogen in 2 ccm Chloroform auf 10 ccm normal/5tel Diamin in diesem Solvens getropft erzeugten sofort eine tiefblaue Flockensuspension, ohne einen sicheren Nachweis von Bromüberschuß in der Lösung mittels Jodkaliumstärkepapier. Die erst bei weiterer Zugabe von 6 ccm (Bildung von oxydierend wirkendem Dibromimid aus den Flocken?).

14) E. Brunner, Zeitschr. f. physik. Chem. **52.** 89. Jahrg. 1905.

15) Wie etwa bei der photographischen Platte die Proportionalität von Schwärzung und Silbergewicht (Eder, Handb. d. Photogr. 1902. III. **2.** 221.

16) Nach H. Thiele (Z.-Bl. 1910. I. 891) wird von ultraviolettem Licht aus $^1/_{10}$ normal Kaliumnitrat pro Sekunde noch nicht 1 pro Mille zersetzt, während der leicht lostrennbare Sauerstoff des Permanganats (ein paar Tropfen normale 10tel Lösung) mit 1 ccm $^2/_3$ normales Diaminnitrat sofort, unter völligem Zerfall des Mangansalzes, Blaufärbung lieferte.

17) Verhandl. d. Naturfr. u. Ärzte, Köln 1908. Dieselbe hatte für das Phenylendiaminnitratpapier die Bunsen-Roscoesche Reziprozitätsregel innerhalb bestimmter Grenzen geltend gefunden, jedoch nach einem, leicht größere Fehler zulassenden Verfahren.

18) Damit sind ozonisierende Strahlen (vgl. Regener, Ann. d. Phys. [4] **20.** 1033. 1906) und ein etwaiges rasches Ausgleichen während der Anfärbung ausgeschlossen.

19) Mit zur Verschmelzungsfrequenz hinreichender Intermittenzenzahl.

20) In bekannter Art gegeneinander verstellbare, je zwei 90° Ausschnitte, wie die rotierende.

21) P. P. Koch, An. d. Phys. [4] **30.** 841. 1909.

22) Schwarzschild und Villiger, Physik. Ztschr. **6.** 737. 1905.

23) Auf der Figur nicht sichtbar.

24) Hergestellt nach einem in Besitz des Herrn Prof. Schaum befindlichen Modell mit dessen Zustimmung und bestem Dank für letztere.

25) Mit Rodinal, bei Lumière mit Amidol und krystallisiertem Na-Sulfat (1 : 20 : 200 Wasser).

26) Astrophys. Journ. **23.** 284. 1906.

27) Die Richtigkeit des aus der Blende abgeleiteten Lichtintensitätsverhältnisses geht schon aus der Übereinstimmung des damit erzielten Endresultates mit früheren Messungen (Seite 8 erwähnt) hervor, bei welchen eine als punktförmig zu betrachtende Lampenausblendung in verschiedener Entfernung auf die sensible Schicht wirkte.

28) Z.-Bl. 1899. I. 762.

29) Zeitschr. f. wiss. Photogr., Photophys. u. Photochem. **6.** 25. 1908.

30) l. c. **5.** 382. 1907.

31) Als Ersatz des eben erwähnten Kollodiumrückstandes dürfte die nach Fr. Bayer & Co., Elberfeld (Pat. Z.-Bl. 1906. II. 187) für Plattenemulsionsschichten vorgeschlagene alkohollösliche Acetylcellulose wenig erfreuliche Eigenschaften aufweisen (s. H. Ost, l. c. 672 und Anfang der Anmerkung S. 26).

32) Nach Cernovodeanu und V. Henri war ein von ihnen benutztes Celluloseacetat für Strahlen von 4000—2699 Å.-E. durchdringbar. C. r. **150.** 549. 1910.

33) Dies ist um so bemerkenswerter, als z. B. Lösungen von Benzidin in Chloroform und Acetylentetrachlorid (oder Dibromäthylen an Stelle des letzteren) im Quarzröhrchen belichtet, in beiden Fällen unter Schütteln, keine blaue Lösung, sondern einen blauen, sich an den Wänden emporziehenden Niederschlag bildeten.

Abgesehen übrigens von der durch Absorption verhinderten Reflexion ultravioletter Strahlen von der unbelegten Seite der Glasplatte ($2^1/_2$ mm Dicke) kommt auch die

als Inhalt eines äußerst schmalen Absorptionstrogs etwa aufzufassende Schicht auf derselben bez. ihre Durchsichtigkeit nicht in Betracht. Denn nimmt man für jene das Beersche Gesetz noch als gültig an und benutzt demgemäß für diese aus leicht ersichtlichen Gründen noch zulässige Auffassung die Goldbergsche Formel (l. c.)

$$(m^{c_t \cdot l} - 1) \,/\, (m^{c_0 l} - 1) = m^{\text{const.}\; l \cdot i\, t}$$

worin c, t = Bromgehalt, Insolationszeit m, l = Transparenzkoeffizient (für hier nur wirksames ultraviolettes Licht) und Schichtdicke, so wird für $i_0 t_0 = i_1 t_1 = i_2 t_2 = \ldots$ auch $c_0 = c_1 = c_2 = \ldots$ wenn m und l konstant. D. h. für gleiche Licht- auch identische abgespaltene Brommenge und damit nach Seite 94 identische Anfärbungstiefe.

In dem nachfolgend beschriebenen Verfahren sind zunächst die Tonungen einer einzelnen Platte mit möglichst gleichmäßig verteilter Schicht nur unter sich verglichen worden, wobei man die Konstanz von m und l als genügend, aber nach S. 94 auch die des möglichst starken Gehalts an Diamin und des reichlichen an Acetylentetrabromid (vgl. S. 92) so ansehen konnte.

34) Dies bestätigte Herr Prof. Schaum, dem eine solche Schicht vorgelegt wurde.

35) Dieselbe zeigte bezüglich der Bildung farbloser, durchsichtiger Häutchen bei Verdunstung ihrer Lösung Übereinstimmung mit der Triacetylcellulose nach Fr. Bayer & Co., Elberfeld, Pat. (C.-Bl. 1905. II. 527).

36) Abgesehen von dem Vorkommen einzelner Staubteilchen und mikroskopischer Körnchen an gewissen, leicht beim Anfärben zu vermeidenden Stellen.

37) Deshalb wurde die Platte in feuchtem Zustande benutzt, wie dies von anderer Seite auch schon betreffend einer Kieselsäureplatte geschehen ist (Schaum-Schloemann, Zeitschr. f. wissensch. Photogr., Photophys. u. Photochem. **IV.** 197. 1908).

38) Phys. Zeitschr. **10.** 406. 1909.

39) Diese Achromate zeigten also im konvergenten polarisierten Licht die Airyschen Spiralen, waren demnach als frei von Doppelbrechung und Drehung der Lichtebene anzusehen.

40) Dies erscheint nach S. 93—94 insofern berechtigt, als bei den stets nach genau demselben Verfahren reproduzierten Platten (bei wiederholter Benutzung der einmal hier für jedes i festgesetzten t) auch die Schichtdicke und damit schließlich die Anfärbungtiefe als Funktion von i genügend konstant angenommen werden durften, gestützt dadurch, daß als identisch anzusehende i auch tatsächlich auf verschiedenen Platten gleiche oder nahe gleiche Keilstellung ergaben (z. B. i = 100 für Nr. 5, 7, 8 oder auf Nr. 9 und 10 bez. 13, 14, 16).

41) Dieselbe Marke nochmals auf der gleichen Platte.

42) Aber noch mehr (2 g in obigen 20 ccm) ein leider erst am Schluß dieser Arbeit erhaltenes Acetylcellulosepräparat, ein anderes als Celluloseacetat bezeichnetes tat dies nicht; alle Abarten, z. B. das alkohollösliche (s. Pat. Fr. Bayer & Co., Z.-Bl. 1904. **II.** 625) war es noch nicht möglich zu prüfen. Fügte man noch 4 ccm Acetylentetrabromid zu genannten 20 ccm, so gelang es schließlich, wie mittels photographischer Schicht (vgl. Eder, Handb. d. Photogr. 5. Aufl. **III.** 1. 212—213. J. 1902) einen entsprechenden Keil, nur durchsichtig blau, statt schwarz durch-

scheinend herzustellen. Das Sensitometer (kleines Töpfersches Modell mit Kreisausschnitt für stetig abfallendes *i*) stand etwas über 30 cm von der kreisförmigen Öffnung ($^1/_2$ cm Durchmesser, oder Rechteck von gleichem Inhalt), durch welche die Strahlen der Amalgamlampe (90 Volt ca. und 5 Amp.) fielen und wurde mit 3 Zwischenpausen je 3 Minuten gedreht. Die eben beschriebene Plattenlösung ist auf Aquarellpapier empfindlicher als Celloidinpapier. In einem Sekundenbruchteil bilden sich bei spektraler Beleuchtung mit eben genannter Lampenintensität (vgl. auch S. 108—109) 313 $\mu\mu$ und kurzwelligere Strahlen ab, weniger brechbare schienen jedoch, im Gegensatz zum Diaminnitrat (S. 109) wie auf letzterwähntes Papier etwa einzuwirken. Schon bei trübem Himmel bläut Zimmerlicht.

43) So liefert z. B. anscheinend jede Spur etwa durch Feuchtigkeit abgespaltenen Bromwasserstoffs aus dem Tetrabromid bei sehr geringem *i* und längerem *t* keine blaue, sondern rötlichbraune Färbung (sehr wahrscheinlich durch Umsetzung der erst entstandenen Immoniumverbindung zu chinoidem Dibromimid).

44) Ann. d. Phys. (4) **30.** 598. 1909.

45) Auf eine in der Öffnung, in welcher das Spektrum erschien, befindlichen feinen Marke wurde der vom Uviolspiegel durchgelassene auf dem Fluoreszenzschirm sichtbare Lichtstreifen von Eisenbogenlicht möglichst genau durch Drehung des Kassettenarms vom Spektroskop eingestellt und es ragte dann die eben sichtbare Abbildung des Spektrums durch Celloidinpapier weit über die mitabgebildete erwähnte Marke nach längeren Wellen hinaus ($^1/_2$—1 Minute Insolation), während Diaminnitratpapier ganz kurz hinter derselben abschnitt und sich in entgegengesetzter Richtung zum mindesten gleichweit ins Ultraviolett hinein erstreckte. In der Chemiker Ztg. **31.** 267—191 ist angegeben, daß erst von etwa 313 $\mu\mu$ an das Diaminpapier kräftig blau wird, vorher weder im sichtbaren noch unsichtbaren Spektrum, d. h. kräftig blau, denn 366 war, wenn auch schwach, bei genügender Lampenbelastung und Expersion Zeit noch zu erhalten. Für alle langwelligeren Strahlen darf das Papier im Vergleich zu den brechbareren als sehr unempfindlich angesehen werden.

46) Mit Pentabromäthan nicht untersucht.

47) L. Pauer, Wied. Ann. **61.** 363. 1897.

48) Zeitschr. f. wissensch. Photogr., Photophys. u. Photochem. **9.** 229. 1911.

49) Siehe z. B. Gibbs, Ref. Chem. Z.-Bl. 1909. II. S. 597.

50) Aus Diagramm Balys und Ewbanks, bez. Collies, Journ. Chem. Soc. London. **87.** 1355 bez. 1332. 1905.

51) Phys. Zeitschr. **10.** 406. 1909.

52) Bis auf minimen Rest in der Kälte darin löslich.

53) Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin. **1909.** 268. A. Miethe und E. Lehmann bez. Lehmann, welcher bei dieser Wellenlänge gegen Ultraviolett hin die Grenze der Plattenschwärzung durch spektral zerlegtes Sonnenlicht fand.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

Eingegangen am 1. Juli 1911.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Metzger & Wittig, Leipzig.

X. Band. Ausgegeben im Oktober 1911. **Heft 4.**

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit einer Tafel.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.
Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band. 1911. Heft 4.

Die grüne Kohlenbande. $\lambda = 5635$.

Von

Rudolf Komp.

Mit 1 Figur.

In neuerer Zeit ist eine große Anzahl von Arbeiten über die bei Bandenspektren auftretenden Gesetzmäßigkeiten erschienen. Trotzdem hat diese Frage eine endgültige Lösung noch nicht erfahren. Dies ist hauptsächlich den Schwierigkeiten, welche die zu behandelnde Materie bietet, zuzuschreiben.

Die Bandenspektra sind meist ungeheuer lichtschwach, so daß eine Aufnahme an einem größeren Gitter direkt aussichtslos ist. Sodann enthalten manche Bandenspektra eine solche Unmenge Linien, daß eine vollkommene Auflösung, besonders der Bandenköpfe durch unsere Gitterapparate selbst in höheren Ordnungen nicht stattfindet, wodurch die Messungen sehr erschwert, wenn nicht zur Unmöglichkeit gemacht werden. Ein weiterer Grund liegt in der Schwierigkeit, die aufgefundenen Serien hinlänglich weit zu verfolgen. Meist entsteht durch Einsetzen des zweiten oder dritten Bandenkopfes ein solches Liniengewirre, daß von Gesetzmäßigkeiten nichts mehr zu erkennen ist. Außerdem sind durchweg die äußersten Linien einer Bande, die gerade bei der Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten von größter Wichtigkeit sind, so schwach, daß sie überhaupt nicht oder nur sehr ungenau gemessen werden können. Deshalb ist es gar nicht verwunderlich, daß zur endgültigen Entscheidung obiger Frage eine große Menge Material nötig ist. Einen geringen Beitrag hierzu soll auch vorliegende Arbeit, welche die grüne Kohlenbande in den Kreis ihrer Betrachtung zieht, liefern. Die grüne Bande ist eine von den fünf Kohlenbanden, die neben den Cyanbanden im galvanischen Lichtbogen auftreten. Während die übrigen Kohlenbanden längst genauer bestimmt sind, ist die grüne bis jetzt stiefmütterlich behandelt worden. Ihre Ausmessung wird nämlich durch das Zusammenfallen

der Ausläufer der Cyanbande (Cy I) und dadurch, daß selten eine scharfe Aufnahme von ihr zu erzielen ist, erschwert.

Versuchsanordnung.

Als Lichtquelle diente bei den Aufnahmen der galvanische Lichtbogen, der so aufgestellt wurde, daß durch eine zwischen ihm und dem Spalte des Gitterapparates eingeschobene Linse, ein Bild des Bogens auf dem Spalte entworfen wurde. Durch diese Aufstellung war es möglich, die beiden Elektroden auf dem Spalte abzublenden, wodurch der kontinuierliche Hintergrund, der durch die glühenden Elektroden auf der photographischen Platte hervorgerufen wurde, zum größten Teile beseitigt wurde. Dies Abblenden hat jedoch anderseits den Nachteil, daß ein Teil der für die Erzeugung der grünen Kohlenbande günstigsten Partie des Bogens verloren geht. Wie ich nämlich bei meinen Versuchen fand, wird die grüne Kohlenbande von dem sich unmittelbar an die Elektroden anschließenden Teile des Bogens am stärksten ausgesendet. Da nun wegen des Hin- und Herspringens des Bogens das Abblenden sich nicht so genau bewerkstelligen läßt, daß man nur die Elektroden abblendet, so tritt oben erwähnter Übelstand ein. Eigentümlich für die grüne Kohlenbande ist, daß sie um so deutlicher auftritt, je mehr der Bogen zischt und knattert und je höher die Stromstärke ist. Ich erzeugte deshalb bei meinen Aufnahmen den Bogen durch einen Strom von 220 Volt bei 22—25 Ampère. Noch höhere Stromstärken anzuwenden ist ungünstig, da hierbei die Kohlenstifte sehr schnell herunterbrennen, wodurch der Bogen unruhig brennt und oft erlischt. Worauf das stärkere Auftreten der Kohlenbande beim Zischen des Bogens beruht, ist bis jetzt noch nicht genügend aufgeklärt.

Um die mit der Kohlenbande zusammenfallenden Cyanlinien zu beseitigen, brannte ich den Bogen in einer Kohlensäureatmosphäre. Zu diesem Zwecke führte ich in einen Kasten von Eisenblech, der vorn zum Durchlassen des Lichtes ein Glasfenster trug, von oben und unten je einen Kohlenstift isoliert ein, zwischen denen der Bogen erzeugt wurde. Von oben her wurde ein konstanter Kohlensäurestrom in den Kasten eingeleitet.

Die Aufnahmen wurden an dem größten Rowlandschen Konkavgitter des Bonner physikalischen Instituts gemacht, und zwar in der zweiten Ordnung. Das Gitter hat 20000 Linien pro Inch

und 6,5 m Radius. Die mit der Kohlenbande zweiter Ordnung zusammenfallenden violetten Strahlen dritter Ordnung absorbierte ein vor den Spalt geschobenes gelbes Glasfilter. In dieser Anordnung betrug die Expositionszeit 2—2 $^1/_2$ Stunden. Als Vergleichsspektrum diente das auf die Hälfte der Platten photographierte Spektrum des Eisenbogens; als Normalen wurden die von Fabry und Buisson verwandt.

Messungen.

Die Messungen sind das Mittel aus mehreren voneinander unabhängigen Messungen. In der ersten Reihe der Tabellen finden sich Angaben über die Beschaffenheit der Spektrallinien. Es bedeutet V „Verwaschen". Hiermit sind die Spektrallinien bezeichnet, deren Ränder nicht scharf abgegrenzt sind. Mit der Bezeichnung U „Ungenau" sind die Linien versehen, deren Messungen durch irgendwelche Umstände — sei es durch Zusammenfallen zweier oder mehr Linien, oder sei es durch die Schwäche der Linien oder dgl. — größere Fehler als 0,03 A.[1]) in sich bergen. Bei den anderen Linien dürfte die Größe der Fehler 0,02—0,03 Å. kaum überschreiten. Die zweite Spalte der Tabellen gibt die Wellenlängen der gemessenen Linien an, die dritte die Angehörigkeit zu einer der angeführten Serien. (Siehe Tabellen Messungen, Seite 11.)

Gesetzmäßigkeiten.

Die zweite Kohlenbande bietet ein ähnliches Bild wie die dritte, die von Kayser und Runge,[1]) dann von Thiele[2]) und noch später von Leinen[3]) ausführlich beschrieben worden ist. Diese Ähnlichkeit weist auf die Zusammengehörigkeit und damit auf den gemeinsamen Ursprung dieser beiden Banden hin.

Zunächst geht vom ersten Bandenkopfe eine Reihe von starken Linien aus, die in zwei Serien (A und B) zerfällt. (Vgl. Abbildung Seite 10.) Vorgelagert ist jeder starken Linie eine feinere. Diese feineren Linien bilden zusammen wiederum zwei Serien (A_1 und B_1). Zwischen den einzelnen Gliedern von A und B treten vor dem zweiten Bandenkopfe viel schwächere Triplets auf, die sechs Serien bilden und von mir mit T_1 bis T_6 bezeichnet worden sind. Diese Triplets werden allmählich immer stärker und rücken näher auf die Hauptserien (A, A_1, B, B_1) zu. Schließlich fallen letztere mit

[1]) Å. = Ångströmsche Einheit = 0,0000001 mm.

ihnen zusammen und sind nicht weiter einzeln zu verfolgen. In den Tabellen: „Gesetzmäßigkeiten" sind diese zehn vom ersten Bandenkopf ausgehenden Serien, so weit ich sie verfolgen konnte, angeführt. Bemerkenswert ist, daß alle Linien vom ersten bis zum zweiten Bandenkopfe mit Ausnahme der vier ersten Linien in diesen Serien untergebracht sind. Diese vier Linien bilden den Bandenkopf und sind nicht getrennt. Man kann nur aus den Serien schließen, daß der Bandenkopf sich aus vier Linien zusammensetzen muß. (Siehe Tabellen Gesetzmäßigkeiten, Seite 16.)

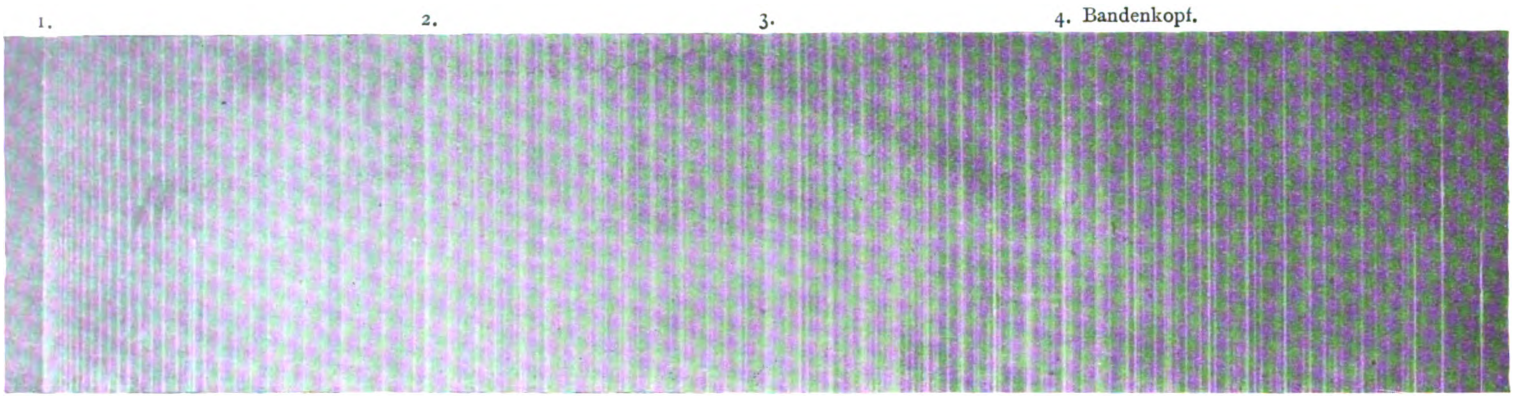
Betrachtet man die zweiten Differenzen der Schwingungszahlen der Spektrallinien, so scheinen diese ganz unregelmäßig zu sein, da sie bald größere bald kleinere Werte annehmen, was sich besonders nach dem jeweiligen Einsetzen eines neuen Bandenkopfes bemerkbar macht. Dies Variieren läßt sich auf die Anhäufungen von Linien nach jeder Kante und die dadurch bedingten schlechteren Messungen zurückführen. Nimmt man jedoch, wodurch die Fehler zum Teil eliminiert werden, z. B. bei Serie B das Mittel aus den zehn ersten zweiten Differenzen, so findet man 0,111, aus den zehn letzten 0,108, während das Mittel aus allen 0,110 ist. Man sieht also, daß die Abstände der einzelnen Linien der Serie größer geworden sein müssen. Noch deutlicher findet sich dies bei den Serien T_1 und T_2 bestätigt, die ich am genauesten und weitesten verfolgen konnte. In der sechsten Spalte der Tabellen T_1 und T_2 habe ich hinter je vier Differenzen das Mittel angeführt. Während es für die ersten vier Differenzen beider Serien 0,114 ist, nimmt es langsam ab und ist für die vier letzten bei $T_1 = 0{,}102$ bei $T_2 = 0{,}104$. Hieraus glaube ich den Schluß ziehen zu dürfen, daß die zweiten Differenzen nicht konstant sind, sondern allmählich abnehmen, was einem Anwachsen der Linienabstände entspricht. Die Serien folgen also nicht dem ersten Gesetze von Deslandres,[4]) sondern sprechen für die Theorie von Thiele.[5]) Nach dieser sollen die Abstände der Linien einer Serie bis zu einem Maximum anwachsen, um dann nach einem Minimum zu konvergieren. Die Linien bis zum Maximum selbst zu verfolgen und damit wieder eine Zunahme der zweiten Differenzen zu erreichen, ist mir leider nicht gelungen. Von den Serien, die von den übrigen Bandenköpfen ausgehen, konnte ich nur zum Teil in dem Liniengewirre zusammenhängende Stücke auffinden. Da meist nur wenige Linien in diesen sich ohne Unterbrechung folgen, erscheint es mir zwecklos, sie hier aufzuführen. Nur ein Beispiel einer Serie, die vom

zweiten Bandenkopf ausgeht, sei angegeben. (Vgl. die Tabellen Seite 21.)

Das zweite Gesetz von Deslandres fordert, daß, wenn von einer Kante mehrere Serien ausgehen, diese einander gleich sein sollen; wenn man also sich die Serien als starre Gefüge denkt, man sie zur Koinzidenz bringen kann. Zur Prüfung dieses Gesetzes diene die Tabelle auf Seite 21. In der ersten und dritten Spalte finden sich die Linien der Serien T_1 und T_2, der Genauigkeit halber wieder angegeben in Schwingungszahlen von gleicher Ordnung. Sollte das zweite Gesetz von Deslandres richtig sein, so müßten diese Differenzen konstant sein. Dies ist aber keineswegs der Fall. Die Differenzen nehmen vielmehr, wenn man von den leider unvermeidlichen Meßfehlern absieht, jedesmal um einen konstanten Betrag zu, bilden also eine arithmetische Reihe. Die entsprechenden Linien der beiden Serien entfernen sich mithin immer weiter voneinander. Ein ähnliches Bild bieten die übrigen Serien.

Bandenköpfe.

Die Kanten der grünen Kohlenbande sind, wie aus der Tabelle auf Seite 22 ersichtlich, schon mehrfach gemessen worden. Daß zwischen den früheren Messungen und denen von mir zum Teil Unterschiede von mehreren Å. bestehen, ist leicht erklärlich. Einerseits sind die früheren Berechnungen unter Zugrundelegung anderer Normalen vorgenommen, anderseits ist die von mir angewandte Dispersion bedeutend größer. Durch die Anwendung dieser größeren Dispersion zerfielen die bei kleinerer Dispersion aus einer starken Linie bestehenden Kanten in eine starke Linie, der eine schwächere vorgelagert ist. In der Tabelle sind diese schwächeren Linien von mir als Bandenköpfe angegeben. Daß von den verschiedenen Autoren die Anzahl der Kanten verschieden angegeben, findet auch in oben Angeführtem seine Erklärung. Je kleiner nämlich die angewandte Dispersion ist, um so deutlicher treten die Kanten hervor, aber um so ungenauer werden die Messungen. Auf den mir zur Verfügung stehenden Platten waren deutlich nur vier Kanten sichtbar, die fünfte trat in dem Wust von Linien nur wenig hervor, so daß sie fraglich sein dürfte (siehe Abbildung, Seite 10).



Aufnahme der grünen Kohlenbande, bei welcher der Bogen in einer Kohlensäureatmosphäre brannte.

Messungen in internationalen Einheiten.

	λ	Serie		λ	Serie		λ	Serie
	5635,504			5609,980	T_4		5582,980	
	316			666	T_1		763	T_5
	196	B_1		08,324	B_1		410	B_1
	033			163	B		288	B
	34,865	A_1	V	07,822	T_3		052	T_5
	655	A		546	T_2		81,835	T_3
	490	B_1		06,047	A_1		699	T_2
	237	B		05,889	A		497	
	33,975	A_1		619	T_4		299	
V[1])	771	A		351	T_1		80,661	
	421	B_1		03,802	B_1		467	
	227	B		665	B		161	
	32,735	A_1		302	T_3		032	
	540	A		053	T_2		79,855	
	032	B_1		01,349	A_1		683	
	31,838	B		197	A		505	
	164	A_1		00,901	T_4		024	T_4
	30,984	A		698	T_1		78,726	T_1
	288	B_1		5598,976	B_1		516	
	093	B		819	B		77,551	
	29,246	A_1		630	T_5		364	
	056	A		410	T_3		76,386	B_1
	28,192	B_1		224	T_2		156	B
	005	B		96,326	A_1		75,834	T_5
	26,992	A_1		171	A		666	T_3
	806	A		95,884	T_4		540	T_2
	25,760	B_1		704	T_1		089	
	567	B		94,527	T_6		74,911	
	24,356	A_1		93,784	B_1		73,748	
	174	A		637	B		558	
	22,953	B_1		422	T_5		72,813	T_4
	777	B		222	T_3		403	T_1
	21,374	A_1		041	T_2		145	
	210	A		90,973	A_1		71,456	
	20,377	T_1		827	A		70,765	
	19,802	B_1		506	T_4		592	
	654	B		364	T_1		69,632	B
	18,856	T_2		88,823	T_6		477	
	071	A_1		272	B_1		337	T_5
	17,895	A		125	B		163	T_3
	192	T_1		87,887	T_5		044	T_2
	16,312	B_1		682	T_3		68,627	
	157	B		538	T_2		196	
	15,901	T_3		85,493			67,475	
	429	T_2		301	A_1		303	
	14,382	A_1		176	A		66,805	
	221	A		038			438	
	030	T_4		84,872	T_4		236	T_4
	13,607	T_1		711	T_1		031	
	12,487	B_1		408			65,786	T_1
	332	B		300			607	
	044	T_3		077			374	
	11,666	T_2		83,872			64,980	
	10,374	A_1		610			173	
	240	A		385			156	

[1]) V = „Verwaschen", U = „Ungenau", siehe Seite 7 „Messungen".

	λ	Serie		λ	Serie		λ	Serie
	5563,820			5543,248			5524,046	B
	702			42,147			23,843	T_3
	62,944	B_1		41,922			577	T_2
	805	B		758			328	
	505	T_3		40,890			191	
	291	T_2		713	B_1		22,361	
	61,805			447	B		165	
	638			176	T_3		21,573	
	031			39,972	T_2		405	
	60,693			759			291	
	360			548			20,676	
	59,872			381			484	
	743			188			19,995	
	255	T_4		043			853	
	105			38,721		V	540	T_4
	58,851	T_1		466			392	T_1
	595			37,869			18,804	
	314			603			623	
	57,498			103			366	
	56,764			36,856		V	135	
	480			673			16,777	
	204			423	T_4		474	
V	55,768	B_1		281			302	
	634	B		072	T_1		15,345	B
	442	T_3		35,186			090	T_3
	156	T_2		34,501		V	14,928	T_2
	54,495			295			503	
	237			33,742			13,391	
	53,981			578			241	
	251			440			12,989	
	099			226			804	
	52,206			32,369	B		459	
	51,940	T_4		144	T_3		126	
	770			31,919	T_2		11,665	
	553	T_1		093			449	
	034			30,879			10,785	T_4
	50,894			662			624	T_1
	650			543			298	
	49,766			29,903			108	
	541			718			09,970	
	320			473		V	08,556	
	48,508			346		V	452	
	333	B_1		28,514			107	
	208	B		351			07,829	
	47,912	T_3		053	T_4		06,454	
	717	T_2		27,868	T_1		355	B
	335			636			168	T_3
	087			522			010	T_2
	46,902			127			05,780	
	108			26,963			506	
	45,920			307			04,888	
	44,747			164			666	
	527			25,580		V	462	
	334	T_4		398			088	
	178			24,764			03,903	
	43,967	T_1		565			723	
	401			472			227	

	λ	Serie		λ	Serie		λ	Serie
	5503,041			5486,500			5467,558	T_3, B
	02,923		V	132			398	T_2
	01,914			85,744			66,927	
	703	T_4		540			760	
	567	T_1		264			140	
	225			010		V	65,897	
	00,966			84,788			342	
	754			640			143	
	607		V	282			64,679	
	233			043			63,810	
	5499,890			83,866			696	
	720			681		U	505	
	512			82,774	T_4		379	
	288			585	T_1		62,885	
	159			100			627	T_4
	019			81,908			477	T_1
	98,741			733			270	
	494			80,493			61,408	
	334			297		U	136	
	151		U	166			60,904	
	97,920			046			717	
	344			79,792			223	
V	152	B		435			044	
	96,928	T_3		278			59,365	
	772	T_2		78,982			182	
	564			808			58,870	
	452			682			638	
	084			341		V	445	
	95,883			140		V	57,325	T_3
	683		U	77,992			111	T_2
	565			760	B		56,806	
	94,575			567	T_3		649	
	345		U	76,721			480	
	019			563			122	
	93,834			286			55,927	
	475			75,966			721	
V	268			720			54,744	
	92,332	T_4	V	74,793			643	
	190	T_1	V	488			357	
	91,882			73,779			172	
	771			628			53,710	
	367			346			502	
	242			186			229	
	90,945			72,670	T_1		083	
	695			489			52,037	T_1
	470			71,952		V	51,882	
	312			70,595		V	423	
	89,742			385			078	
	569			224		U	50,589	
	88,515			69,582			067	
	356			447			49,923	
	082			264			691	
	87,940			026			080	
	709			68,848			48,894	
	577	B		623			678	
	86,910			420			468	
	731			100		U	300	

	λ	Serie		λ	Serie		λ	Serie
U	5448,057			5426,965		V	5402,779	
	47,686		U	340		V	512	
	526		U	25,394			01,823	T_3
	46,676	T_3		208			684	T_2
	513	T_2		24,719	T_3		428	
	038			588	T_2		250	
	45,837			245			5399,794	
	660		V	088			98,864	
	505			23,982			159	
U	206			813			97,985	
	44,858			423			029	
V	702			22,835			96,128	
	466			692			022	T_4
	43,523			411			95,794	T_1
	369			21,945			455	
	42,963			830			1[illegible]0	
	785			179			001	
	451			000			93,976	
	324			20,644			667	
	41,452	T_4		441			496	
	327	T_1		19,234	T_4		92,511	
	40,987			120	T_1		91,776	
	806		U	18,745			532	
V	429			17,151			90,786	
V	39,715			16,917			619	
V	445			078			89,953	T_3
V	154			15,624			845	T_2
V	38,962		V	245			88,513	
	471			14,820			399	
	326			481			208	
	37,594			13,956			87,690	
	247			576			510	
V	034			377	T_3	V	86,593	
	36,524			263	T_2		85,770	
	416			12,830			636	
	35,818	T_3		650			84,847	
	686	T_2		230			088	
	34,701			10,373			83,776	T_1
	33,611			09,925			442	
	423		V	713			154	
	227			531			038	
	32,586			257			81,513	
	31,738			101			356	
	558			08,588			80,911	
	438			410			79,818	
V	30,768			07,805	T_4	V	645	
	618			701		V	468	
	489	T_4		281		V	079	
	357	T_1		183			78,628	
	000		U	06,500			77,812	T_2
	29,335			05,299			706	
	153			150			76,508	
	28,965		V	04,885			338	
	814		V	591			75,924	
U	481			254			708	
	121			115			322	
	27,361			03,840			74,843	

	λ	Serie		λ	Serie		λ	Serie
	5372,038			5341,404		V	5303,638	
	71,909			40,304			01,4 2	
	69,949			38,340			00,943	
	67,454			245			5299,622	
	66,889			36,890			98,772	
	776			775			561	
	65,594			497		U	96,568	
	436	T_3	U	072			94,706	
V	022			35,310			513	
V	63,340			34,221			128	
	079			127			93,777	
	62,319			33,397			558	
	188			32,900		U	90,333	
	61,069			650		U	89,778	
	60,938			323		V	390	
	59,658			31,906			006	
	558			776			88,643	
V	170			190			506	
	58,990	T_1	V	30,687			87,448	
	258		V	054			84,386	
	57 173		V	29,535			119	
	56,964			27,705			82,477	
	55,720			349			80,956	
	605			26,508			248	
	54,735			328			78,826	
	520		U	23,199			106	
U	53,948			002			75,832	
	404			21,238			73,773	
	106			20,873		U	71,893	
	000		U	429		U	356	
	52,395			19,604		U	173	
	253			081			68,623	
	51,049			18,622		U	67,204	
	50,809			15,849			65,804	
	486			703			600	
	304			14,755			185	
	49,818			634			64,288	
	682			248			63,724	
V	48,058			13,591			62,499	
	46,964			296			59,798	
	250	T_1	U	12,047			223	
	45,973			10,680			53,285	
	762			534			52,434	
	44,349			08,904			48,042	
	243			07,964			46,314	
V	43,298			783			45,866	
	124		U	379			42,970	
	42,664			06,282			499	
	250			04,924			39,901	
	120			120			504	
	41,578		V	03,937			150	

Gesetzmäßigkeiten.

Serie B.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz	Mittel d. zweiten Diff. = 0,110
	5634,237	1774,863			
	33,227	75,181	0,318		
	31,838	619	0,438	0,120	
5	30,093	76,170	0,551	0,113	
	28,005	829	0,659	0,108	
	25,567	77,599	0,770	0,111	
	22,777	78,481	0,882	0,112	
	19,654	79,469	0,988	0,106	
10	16,157	80,577	1,108	0,120	
	12,332	81,791	1,214	0,106	
	08,163	83,115	1,324	0,110	
	03,665	84,546	1,431	0,107	
	5598,819	86,091	1,545	0,114	
15	93,637	87,746	1,655	0,110	
	88,125	89,509	1,763	0,108	
	82,288	91,380	1,871	0,108	
	76,156	93,350	1,970	0,099	
	69,632	95,451	2,101	0,131	
20	62,805	97,654	2,203	0,102	
	55,634	99,975	2,321	0,118	
	48,208	1802,384	2,409	0,088	
	40,447	04,909	2,525	0,116	
	32,369	07,544	2,635	0,110	
25	24,046	10,267	2,723	0,088	
	15,345	13,123	2,856	0,133	
	06,355	16,083	2,960	0,104	
	5497,152	19,124	3,041	0,081	
	87,577	22,298	3,174	0,133	
30	77,760	25,564	3,266	0,092	
	67,558	28,970	3,406	0,140	

Fällt von hier ab zusammen mit T_8.

Serie B_1.

	5635,196	1774,561			
	34,490	784	0,223		
	33,421	75,120	0,336	0,113	
5	32,032	558	0,438	0,102	
	30,288	76,108	0,550	0,112	
	28,192	770	0,662	0,112	
	25,760	77,538	0,768	0,106	
	22,953	78,425	0,887	0,119	
10	19,802	79,422	0,997	0,110	
	16,312	80,528	1,106	0,109	
	12,487	81,741	1,213	0,107	
	08,324	83,064	1,323	0,110	
	03,802	84,503	1,439	0,116	
15	5598,976	86,041	1,538	0,099	
	93,784	87,699	1,658	0,120	
	88,272	89,462	1,763	0,105	
	82,410	91,341	1,879	0,116	
	76,386	93,276	1,935		

Serie B_1 (Fortsetzung).

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
20	—			
	5562,944	1797,609		
	55,768	99,931	2,322	
	48,333	1802,343	2,412	0,090
	40,713	04,822	2,479	

Verschmilzt mit B.

Serie A.

	5634,655	1774,728		
	33,771	75,010	0,282	
	32,540	398	0,388	0,106
5	30,984	889	0,491	0,103
	29,056	76,497	0,608	0,117
	26,806	77,207	0,710	0,102
	24,174	78,039	0,832	0,122
	21,210	976	0,937	0,105
10	17,895	80,026	1,050	0,113
	14,221	81,191	1,165	0,115
	10,240	82,445	1,264	0,099
	05,889	83,838	1,383	0,119
	01,197	85,333	1,495	0,112
15	5596,171	86,936	1,603	0,108
	90,827	88,644	1,708	0,105
	85,176	90,454	1,810	0,102

Serie A_1.

	5634,865	1774,665		
	33,975	946	0,281	
	32,735	75,336	0,390	0,109
5	31,164	832	0,496	0,106
	29,246	76,437	0,605	0,109
	26,992	77,148	0,711	0,106
	24,356	981	0,833	0,122
	21,374	78,925	0,944	0,111
10	18,071	79,970	1,045	0,101
	14,382	81,140	1,170	0,125
	10,374	82,412	1,272	0,102
	06,047	83,788	1,376	0,104
	01,349	85,284	1,496	0,120
15	5596,326	86,887	1,603	0,107
	90,973	88,597	1,710	0,107
	85,301	90,414	1,817	0,107

Die Glieder dieser beiden Serien sind nicht weiter zu verfolgen, da sie nicht mehr getrennt sind und mit T_4 zusammenfallen.

Serie T_1.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz	Mittel d. zweiten Differenz = 0,108
	5620,377	1779,240			
10	17,192	80,249	1,009		
	13,607	81,386	1,137	0,128	
	09,666	82,637	1,251	0,114	
	05,351	84,010	1,373	0,122	0,114
	00,698	85,492	1,482	0,109	
15	5595,704	87,085	1,593	0,111	
	90,364	88,792	1,707	0,114	
	84,711	90,603	1,811	0,104	
	78,726	92,524	1,921	0,110	0,110
	72,403	94,558	2,034	0,113	
20	65.786	96,691	2,133	0,099	
	58,851	98,933	2,242	0,109	0,108
	51,553	1801,298	2,365	0,123	
	43.967	03,763	2,465	0,100	
	36,072	06,335	2,572	0,107	
25	27,868	09,016	2,681	0,109	
	19,392	11,794	2,778	0,097	0,107
	10,624	14,677	2,883	0,105	
	01,567	17,664	2,987	0,104	
	5492,190	20,767	3,103	0,116	
30	82,585	23,957	3,190	0,087	0,106
	72,670	27,262	3,305	0,115	
	62,477	30,671	3,409	0,104	
	52,037	34,177	3,506	0,097	0,102
	41,327	37,787	3,610	0,104	
35	30.357	41,500	3,713	0,103	
	19,120	45,318	3,818	0,105	
	—				
	5395,794	53,295			
	83,776	57,432	4,137		
40	—				
	58,990	66,023			
	46,250	70,470	4,447		

Serie T_2.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz	Mittel d. zweiten Differenz = 0,107
10	5618,856	1779,722			
	15,429	80,808	1,086		
	11.666	82,002	1,194	0,108	
	07,546	83,311	1,309	0,115	
	03,053	84,741	1,430	0,121	0,114
15	5598,224	86,281	1,540	0,110	
	93,041	87,936	1,655	0,115	
	87,538	89,697	1,761	0,106	
	81,609	91,569	1,872	0,111	0,110
	75,540	93,548	1,979	0,107	
20	69,044	95,640	2.092	0,113	
	62,291	97,820	2,180	0,088	0,109

Serie T_2 (Fortsetzung).

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz	Mittel d. zweiten Differenz = 0,107
	5555,156	1800,129	2,309	0,129	0,109
	47,717	02,543	2,414	0,105	
	39,972	05,063	2,520	0,114	
25	31,919	07,691	2,628	0,108	0,108
	23,577	10,421	2,730	0,102	
	14,928	13,260	2,839	0,109	
	06,010	16,197	2,937	0,098	
	5496,772	19,250	3,053	0,116	
30	—				0,107
	—				
	67,398	29,024			
	57,111	32,471	3,447		
	46,513	36,037	3,566	0,119	0,105
35	35,686	39,694	3,657	0,091	
	24,588	43,458	3,764	0,107	
	13,263	47,315	3,857	0,093	
	01,684	51,275	3,960	0,103	0,104
	5389,845	55,341	4,066	0,106	
40	77,812	59,492	4,151	0,085	

Serie T_3.

10	5615,901	1780,658		
	12,044	81,882	1,224	
	07,882	83,224	1,342	0,118
	03,302	84,662	1,438	0,096
	5598,410	86,221	1,559	0,121
15	93,222	87,878	1,657	0,098
	87,682	89,651	1,773	0,116
	81,835	91,526	1,875	0,102
	75,666	93,508	1,982	0,107
	69,163	95,602	2,094	0,112
20	62,505	97,751	2,149	0,055
	55,442	1800,037	2,286	0,137
	47,912	02,480	2,443	0,157
	40,176	04,997	2,517	0,074
	32,144	07,617	2,620	0,103
25	23,843	10,334	2,717	0,097
	15,090	13,207	2,873	0,156
	06,168	16,145	2,938	0,065
	5496,928	19,198	3,053	0,115
	—			
30	77,567	25,628		
	67,558	28,970	3,342	
	57,325	32,400	3,430	0,088
	46,676	35,982	3,582	0,152
	35,818	39,650	3,668	0,126
35	24,719	43,413	3,763	0,095
	13,377	47,276	3,863	0,100
	01,823	51,227	3,951	0,088
	5389,953	55,304	4,077	0,126
	77,812	59,492	4,188	0,111
40	65,436	63,781	4,289	0,101

Serie T_4.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
	5614,030	1781,252		
	09,980	82,538	1,286	
	05,619	83,924	1,386	0,100
	00,901	85,427	1,503	0,117
15	5595,884	87,028	1,601	0,098
	90,506	88,747	1,719	0,118
	84,872	90,551	1,804	0,085
	79,024	92,428	1,877	0,073
	72,813	94,426	1,998	0,121
20	66,236	96,546	2,120	0,122
	59,255	98,802	2,256	0,136
	51,940	1801,172	2,370	0,114
	44,334	03,643	2,471	0,101
	36,423	06,220	2,577	0,106
25	28,053	08,955	2,735	0,158
	19,540	11,745	2,790	0,055
	10,785	14,624	2,879	0,089
	01,703	17,619	2,995	0,116
	5492,332	20,720	3,101	0,116
30	82,774	23,894	3,174	0,073
	—			
	62,627	30,621		
	—			
	41,452	37,745		
35	30,489	41,455	3,710	
	19,234	45,279	3,824	0,114
	07,805	49,179	3,900	0,076
	5396,022	53,217	4,038	0,138

Serie T_5.

15	5598,630	1786,151		
	93,422	87,814	1,663	
	87,887	89,585	1,771	0,108
	82,052	91,456	1,871	0,100
	75,834	93,454	1,998	0,127
20	69,337	95,546	2,092	0,094
	62,505	97,751	2,205	0,113

Serie T_6.

	5594,527	1787,461		
	88,823	89,286	1,825	
	82,763	91,228	1,942	0,117
	76,386	93,276	2,048	0,106

Beispiel einer Serie des zweiten Bandenkopfes.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
10	5565,374	1796,824		
	61,638	98,031	1,207	
	57,498	99,371	1,340	0,133
	53,099	1800,796	1,425	0,085
	48,333	02,343	1,547	0,122
15	43,248	03,997	1,654	0,107
	37,869	05,749	1,752	0,098
	32,144	07,617	1,868	0,116
	26,164	09,574	1,957	0,089
	19,853	11,642	2,068	0,111
20	13,241	13,815	2,173	0,105
	06,355	16,083	2,268	0,095
	5499,159	18,460	2,377	0,109
	—			
	84,043	23,472		
25	75,966	26,162	2,690	
	67,558	28,970	2,808	0,118
	58,870	31,881	2,911	0,103

Tabelle zur Prüfung des zweiten Gesetzes von Deslandres.

$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ von T_1	$T_1 - T_2$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ von T_2
1780,249	0.527	1779,722
81,386	0,578	80,808
82,637	0,635	82,002
84,010	0,699	83,311
85,492	0,751	84,741
87,085	0,804	86,281
88,792	0,856	87,936
90,603	0,906	89,697
92,524	0,955	91,569
94,558	1,010	93,548
96,691	1,051	95,640
98,933	1,113	97,820
1801,298	1,169	1800,129
03,763	1,220	02,543
06,335	1,272	05,063
09,016	1,325	07,691
11,794	1,373	10,421
14,677	1,417	13,260
17,664	1,467	16,197
20,767	1,517	19,250
—		—
—		—
30,671	1,647	29,024
34,177	1,706	32,471
37,787	1,750	36,037
41,500	1,806	39,694
45,318	1,860	43,458
—		—
53,295	2,020	51,275

Bandenköpfe.

Swan (6)	Angström u. Thalén (7)	Hasselberg (8)	Kayser u. Runge (1)	Eder u. Valenta (9)	Watts (10)	Komp
5634,1	5633,0	5636,4	5635,43	5635	5635,4	5635,504
5582,1	5583,0	5585,1	5585,50	5585	5585,5	5585,493
5537,9	5538,0	5537,5	5540,86	5541	5540,9	5540,890
5500,1	5500,0	5500,6		5501	5500,0	5501,914
	5466,0	5471,6		5471	5470,0	5472,670
				5442		
				5423		

Am Schlusse dieser Arbeit bleibt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser für sein stets freundliches Entgegenkommen, sowie für das Interesse, mit dem er meinen Versuchen gefolgt, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. — Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Eversheim und Herrn Privatdozenten Dr. Grebe für ihre guten Ratschläge und ihre Bemühungen.

Literatur.

1) H. Kayser und C. Runge, Über die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Bandenspektren der Kohle. Abhandl. d. Berlin. Akad. 1889.

2) T. N. Thiele, Resolution into series of the third band of the carbon bandspectrum. Astrophys. Journ. **8.** 1898.

3) Jos. Leinen, Die „Theorie Thieles über die Struktur der Banden" geprüft an der dritten Kohlebande. Dissert. Bonn 1905.

4) H. Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes, commune à plusieurs spectres de bandes. Compt. rend. **104.** 972—976. 1887. — Loi générale de répartition des raies dans les spectres de bandes. Compt. rend. **103.** 375 bis 379. 1886. — Vgl. auch H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **II.** 475. 1902.

5) T. N. Thiele, On the law of spectral series. Astrophys. Journ. **6.** 65 bis 76. 1897.

6) W. Swan, On the prismatic spectra of the flames of compounds of carbon and hydrogen 1856. Pogg. Ann. **100.**

7) A. J. Ångström und R. Thalén, Recherches sur les spectres des metalloides. Nova acta Reg. Soc. sc. Upsal. (3) **9.** 1875.

8) B. Hasselberg, Über die Spektra der Kometen und ihrer Beziehung zu denjenigen gewisser Kohlenverbindungen. Mém. acad. St. Pétersburg (7) **28.** 1880.

9) J. M. Eder und E. Valenta, Spektralanalyse der Leuchtgasflamme. Denkschrift d. Wien. Akad. **67.** 1898.

10) W. M. Watts and H. M. Wilkinson, On the „Swan" spectrum. Phil. Mag. (6) **12.** 1906.

Über die Eichung von Pyrometerlampen vermittels zweier Temperaturfixpunkte.

Von

M. v. Pirani und Alfred R. Meyer.

Mit 1 Figur.

Beim Eichen der Meßlampen des Holborn-Kurlbaumschen Pyrometers pflegt man so zu verfahren, daß man 3 bis 4 Punkte durch Messungen an einem Objekt bekannter Temperatur festlegt und dann vermittels einer empirischen Gleichung die übrigen Punkte interpoliert.[1])

Wenn es auch ohne weiteres möglich sein wird, durch Bildung einer $i-f(t)$-Kurve eine genügend große Genauigkeit zu erhalten, so ist es doch einerseits wünschenswert, sich von der Aufstellung einer rein empirischen Beziehung frei zu machen, die überdies ihre Form je nach den angewandten Glühfadenmaterialien ändert, andererseits würde es großen Vorteil bieten, wenn man die Möglichkeit hätte, auf höhere Temperatur zu extrapolieren. Bei Verwendung von Lampen mit Wolframfäden als Pyrometerlampen kann man nun Temperaturen von 2000° C ohne Abschwächung messen, ohne daß der Faden der Lampe allzusehr davon angestrengt wird; dagegen wird man bei der Eichung im allgemeinen mit dem Vergleichskörper nicht auf so hohe Temperaturen gehen wollen.

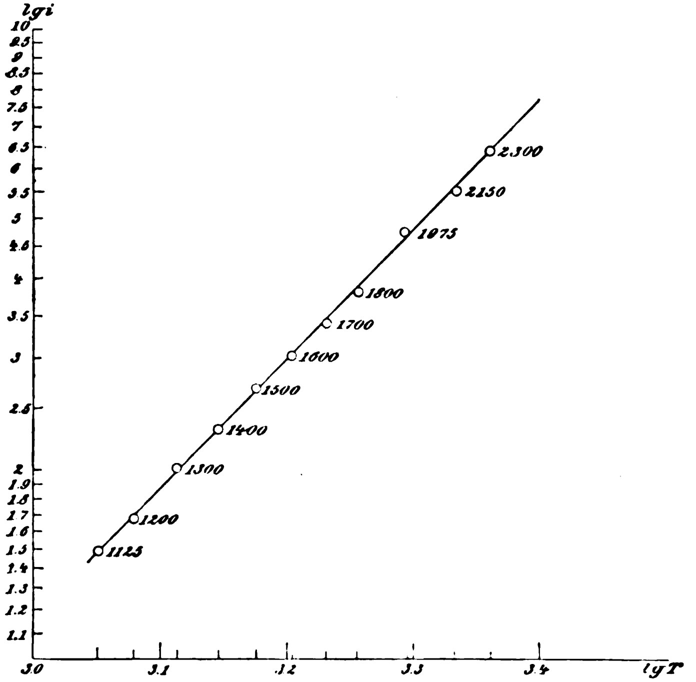
Wie wir in früheren Arbeiten[2]) gezeigt haben, nimmt die aus einer Folgerung des Stefanschen Gesetzes für die Gesamtausstrahlung abgeleitete Beziehung

$$\lg i = f(\lg T_{abs})$$

lineare Form an, wenn der abkühlende Einfluß der Elektroden auf den Lampenfaden vernachlässigt werden kann.

Bei einer gewöhnlichen Pyrometerlampe mit Wolframfaden, die einen etwa 20 mm langen und 0,06 mm dicken Faden hat, ist diese Beziehung nicht erfüllt, dagegen kann man ihr gerecht werden, sobald man die Länge des Fadens bei gleicher Dicke auf 40 mm

vergrößert. Wie genau diese Beziehung bis 850° C stimmt, sieht man aus der folgenden Figur[3]); der größte vorkommende Fehler beträgt bei 1975° abs. Temp. 12°. Für noch tiefere Temperaturen müßten dünnere Lampenfäden gewählt werden. Die hohen Temperaturwerte wurden hier nicht extrapoliert, sondern mittels einer auf schwarze Temperatur geeichten Wolframbandlampe mit ca. 0,84 mm breitem und 35 mm langem Band gewonnen. Über



die Art und Weise, wie diese Lampe geeicht wurde, befindet sich näheres in unserer Arbeit über die Bestimmung des Tantalschmelzpunktes.[4])

Das Verhältnis der Länge des Fadens zu seinem Querschnitt muß, wie aus den mitgeteilten Messungen hervorgeht, für Wolfram etwa 14100 mm^{-1} sein; wird es kleiner, so gilt die Beziehung erst von höheren Temperaturen ab. Wird es größer, so sind die theoretisch geforderten Grenzbedingungen noch besser erfüllt. Von einem Verhältnis von etwa 14100 mm^{-1} ab ist es stets möglich,

durch Festlegung zweiter Punkte der Kurve $i - T$ alle übrigen Werte bis zu den höchsten Temperaturen abzuleiten.

Die Untersuchung wurde im Glühlampenwerk der Firma Siemens & Halske, A.-G., ausgeführt.

Anmerkungen.

1) Holborn u. Kurlbaum, Ann. d. Phys. **10.** 225. 1903.

2) v. Pirani, Verhandl. d. Deutschen Phys. Ges. **12.** 301. 1910. — Meyer, Dissertation, Greifswald 1911.

3) In der Figur geben die neben der Ordinatenachse stehenden Zahlen die Numeri an; die neben den Beobachtungswerten stehenden Ziffern bedeuten die absolute Temperatur *T*.

4) Verhandl. d. Deutschen Phys. Ges. **13.** 540. 1911.

Charlottenburg, den 28. Juli 1911.

(Eingegangen am 29. Juli 1911.)

Über eine neue Konkavgitter-Anordnung.

Von

Albert Eagle.

(Übersetzt aus Astrophys. Journ. 1910, 120 von Dr. L. Glaser in London.)

Mit 6 Figuren und 1 Tafel.

Einleitung.

Ohne die allgemein anerkannten Vorzüge des Konkavgitters für spektroskopische Präzisionsmessungen zu verkennen, hat man doch diesem Instrument noch nicht den Platz eingeräumt, den es in dem täglichen Gebrauche eines gewöhnlichen, spektroskopischen Laboratoriums verdient. Der Grund hierfür liegt nahe. Die Rowlandsche Anordnung ist nicht allein sehr kostspielig, sondern verbietet sich auch zuweilen aus Platzmangel und erfordert überdies zweckmäßig einen vollständig zu verdunkelnden Raum, der oft weder angenehm noch verfügbar ist.

Die vorliegende Abhandlung macht sich zur Aufgabe, auf den Wert des Konkavgitters nicht ausschließlich für feinste spektroskopische Untersuchungen, sondern auch in passender Anordnung für den allgemeinen Gebrauch hinzuweisen.

Spektroskopiker haben sich mehr und mehr gezwungen gesehen, lichtschwache Spektra mit Instrumenten von hoher auflösender Kraft zu untersuchen. Bei solchen Arbeiten ist die Einbuße an Schärfe und Auflösung, die durch Temperaturschwankungen am Gitter bei langen Belichtungszeiten auftritt, notwendigerweise sehr beträchtlich und kann nachteilig wirken. Wie schädlich die geringste Temperaturschwankung am Gitter während einer Belichtung sein kann, ist daraus ersichtlich, daß, wenn die Wellenlänge λ in einem gegebenen Punkte proportional der Gitterbreite b ist, die Gleichung besteht:

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{db}{b}.$$

Nun ist $\frac{db}{b}$ ungefähr gleich 0,00002 für einen Temperaturunterschied von 1° C. Dann ist, angenommen Licht von der Wellenlänge $\lambda = 5000$ Å.-E., $d\lambda = 0,10$ Å.-E. Nun läßt sich in diesem Wellenlängengebiet mit einem guten 4 Zoll(10 cm)-Gitter (mit 15000 Linien auf einen Zoll entsprechend 6000 auf 1 cm) leicht 0,13 Å.-E. mit der ersten Ordnung auflösen, so daß ein Temperaturwechsel von 1° C während der Belichtung es unmöglich macht, die Linien unter 0,23 Å.-E. aufzulösen, während in dem Spektrum dritter Ordnung die auflösende Kraft unter $^1/_3$ des normalen Wertes sinken würde. Überdies würde ein solches „Kriechen" der Linien während einer Aufnahme die genaue Bestimmung der Wellenlängen mit Hilfe eines superponierten Vergleichsspektrums unmöglich machen.

Die nachteiligen Folgen dieser Temperaturschwankungen während langer Belichtungen lassen sich aus der Abhandlung von W. G. Duffield „Die Wirkung des Druckes auf Bogenspektra"[1]) ersehen, in der er angibt, daß er einige Monate zu warten hatte, bis die Temperatur konstant genug war, um die Untersuchung ausführen zu können. In der zu beschreibenden Anordnung wird die Temperatur dadurch konstant gehalten, daß das Gitter in einer schweren Holzkiste eingeschlossen ist, die sich kaum für die Rowlandsche Anordnung verwenden ließe.

In Anbetracht der Tatsache, daß man ein als Littrowspektrograph montiertes Plangitter als bestes und vorteilhaftestes Instrument

für allgemeinen Gebrauch betrachtet, kann man glücklicherweise auch bemerken, daß man mit diesem Typus des Instrumentes durch ein Konkavgitter die einzelnen Vorteile vereint erhalten kann. Die obige Methode des Gebrauches eines Plangitters besteht darin, daß man eine Linse vor dasselbe stellt, um alles auffallende Licht parallel zu machen, und dann das Gitter solange dreht, bis die gebrochenen Lichtstrahlen längs der Einfallslinie zurückkehren und durch die Linse im Brennpunkt vereinigt werden. Die Vorzüge dieser Anordnung liegen auf der Hand: der in Anspruch genommene Raum ist gering, das Instrument kann in einem erleuchteten Raum gebraucht werden, und, wenn es erwünscht ist, die Temperatur während langer Belichtungszeiten konstant zu halten, so ist dies sehr leicht dadurch zu erreichen, daß man den umgebenden Holzkasten mit einem schlechten Wärmeleiter auskleidet, oder daß man, wenn noch größere Temperaturkonstanz erforderlich ist, einen Thermostaten innen aufstellt.

Diese Methode einer Gitteranordnung scheint dazu angetan, mehr und mehr Gunst unter den Spektroskopikern zu finden und so sind einige sehr große Instrumente nach diesem Prinzip jüngst von Professor Hale auf dem Mount Wilson in Californien konstruiert worden. Er sichert die Konstanz der Temperatur dadurch, daß er die Achse des Instrumentes vertikal macht; Spalt und Kamera befinden sich in angemessener Höhe über dem Fußboden, während das Gitter unten in einem Schachte aufgestellt ist.

Gegenüber einem Konkavgitter in der Anordnung Rowlands besitzt ein Plangitter in obiger Anordnung den Nachteil, daß es kein normales Spektrum gibt — indes, wie später zu zeigen ist, ist das von geringem Einfluß — und ferner kann ein solcher Spektrograph nicht im Ultraviolett gebraucht werden, da die gewöhnlich angewandten achromatischen Linsen von Glas kein Licht von der Wellenlänge unter ungefähr λ 3500 durchlassen.

Der Astigmatismus, den ein Konkavgitter besitzt, gibt ihm zuweilen den Vorzug vor dem Plangitter. Wenn z. B. das Spektrum einer sehr kleinen Lichtquelle wie das eines Sonnenflecks durch ein Plangitter wiedergegeben werden soll, ist es notwendig, den nach dem Negativ gefertigten Vergrößerungen die Breite durch die Anwendung einer zylindrischen Linse oder durch Auf- und Abbewegen zu geben; in jedem Falle führt es dazu, falsche Linien aus Flecken usw. auf der Platte zu erzeugen. Wenn ein Konkavgitter gebraucht wird, und alles am Spalt mit einem Schirm be-

deckt wird, ausgenommen der Teil, auf den das Bild des gewünschten Teiles der Lichtquelle fällt, wird die Breite des Spektrums durch den Astigmatismus erzeugt.

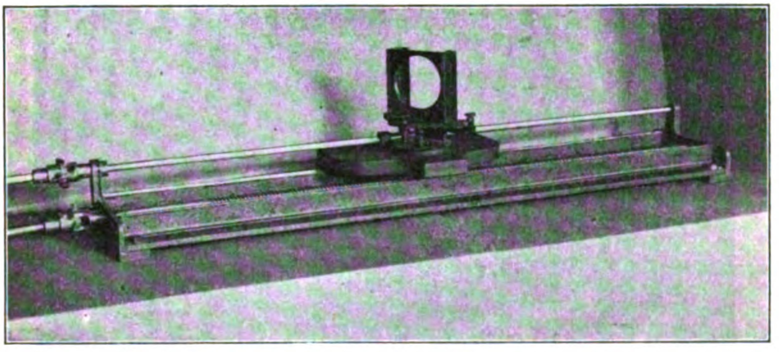
Die Methode der zu beschreibenden Anordnung eines Konkavgitters besteht darin, es in ähnlicher Weise, wie oben für das Plangitter beschrieben wurde, zu gebrauchen, indes kann man die Linse erübrigen. Diese Methode des Gebrauches eines Konkavgitters ist von dem Verfasser unabhängig von anderen angegeben worden, indes fand er dann, daß sie nicht gänzlich neu ist. Lord Rayleigh hatte ihn davon in Kenntnis gesetzt, daß er es selbst in dieser Art braucht, und möglicherweise ist es auch so von anderen Spektroskopikern und Physikern gebraucht worden. Indessen ist meines Wissens keine für dauernde Anwendung des Gitters in dieser Art passende Anordnung veröffentlicht worden,[2]) und da einige Punkte in der Gittertheorie bezüglich dieser Anordnung nicht beachtet worden sind, so scheint es sich zu verlohnen, die vorliegende Aufstellung zu beschreiben.

Um sich die größtmöglichste Schärfe mit einem Konkavgitter zu sichern, ist es notwendig, daß der Spalt auf dem Kreise vom Durchmesser des Krümmungsradius des Gitters angeordnet wird. Dann sind alle Spektrallinien auf diesem Kreise im Brennpunkt. Der Abstand des Gitters vom Spalt wird sich in der vorgeschlagenen Anordnung entsprechend beträchtlich mit dem Einfallswinkel ändern. Daher muß man bei dem Gebrauch eines Gitters in dieser Art eine beträchtliche Bewegung in der Richtung der Gesichtslinie und ebenso eine Drehung um eine vertikale Achse ausführen können. Die einzige für die Kamera erforderliche Bewegung ist die Drehung um eine durch ihre Mitte gehende, vertikale Achse. Es ist klar, daß der Drehungswinkel der Kamera — theoretisch — gleich dem Einfallswinkel des Lichtes auf das Gitter sein muß.

Beschreibung der Anordnung.

Figur 3 gibt eine Zeichnung der Anordnung im Schnitt. *G* ist der mittels Stellschrauben (nicht angegeben) auf einem Schneckenrade *W* (mit 120 Zähnen) nivellierte Gitterständer. Um zu vermeiden, daß der Gitterständer, gelegentlich angestoßen, nicht umschlagen kann, ist er an dem Schneckenrade mittels einer kurzen Spiralfeder befestigt. Das Gitter wird vorn an dem Ständer von

zwei leichten, U-förmig gebogenen Federn gehalten, die gegen dasselbe von hinten in der Mitte zu beiden Seiten pressen. Eine Glasplatte wird dicht vor das Gitter gesteckt, wenn es nicht im Gebrauch ist, um es vor Beschädigung zu schützen; und folglich wird es auch nicht aus dem Rahmen genommen. Das Schneckenrad *W* ruht auf einem Schlitten *C* und kann mittels einer an der langen Welle *L* entlang gleitenden Schnecke gedreht werden. Der Schlitten *C* ist auf den Schienen *R* montiert und kann auf diesen mittels der halbzölligen (12,7 mm) Schraube *M* bewegt werden. Diese Schraube und die Welle *L* sind beide durch Kuppelungen *U* mit den Handgriffen *X* und *K* verbunden, welche beide eine ge-



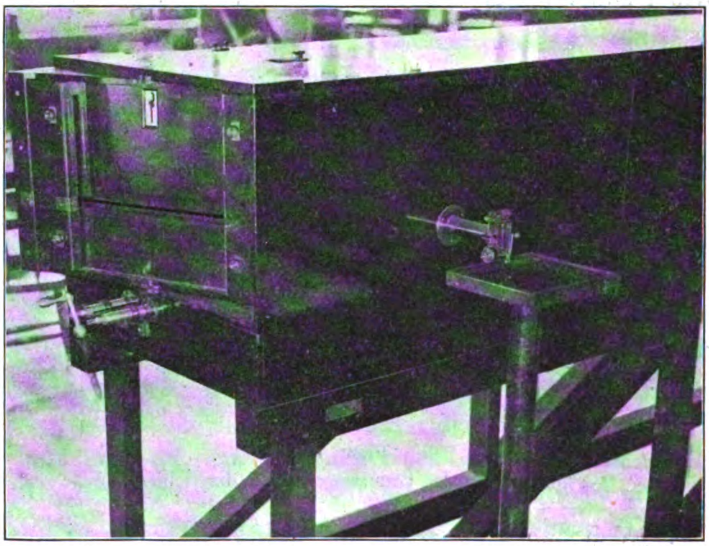
Figur 1.
Photographie des Gitterwagens und der Schienen.

teilte Trommel und eine Marke tragen, die auf einer Schraube von 1 mm Ganghöhe läuft und an einer Millimeterskala entlang gleitet. Die Trommel, welche dazu dient, das Gitter zu drehen, ist in 100 Teile geteilt, während die andere in 10 Teile geteilt ist.

Die umgebenden Holzwandungen *X* sind doppelt auf nahezu die ganze Länge, der leere Raum zwischen den zwei Wänden von 37 mm (1 1/2″) ist mit Schlackenwolle ausgefüllt. Die äußeren Abmessungen sind: Länge 337 cm (11′ 1″), Breite 63 cm (25″) und die Höhe 56 cm (22″). Ein langer, an der Decke der Kiste gerade über den Schienen befindlicher Deckel ermöglicht es, das Gitter zu erreichen. Eine Reihe von fünf Diaphragmen *D* ist zwischen Gitter und Kamera angeordnet. Diese vermeiden, daß das Licht der anderen Ordnungen, das die Flächen der Wandungen trifft, die photographischen Platten verschleiert. Die Öffnungsweite der Dia-

phragmen ist 10 cm (4′) und wechseln in der Breite, so daß sie den Durchgang des Lichtes nicht stören. *F* ist die Vorderseite der Kamera, die um zwei starke Zapfen *V* drehbar ist. Der untere Zapfen ist an einem Vorsprung 10 cm über dem Boden der Kiste befestigt. Unter diesem Vorsprunge befinden sich die beiden Führungen, die das Gitter bewegen. Diese Zapfen sollen sich möglichst in der Ebene der Schicht der photographischen Platte befinden.

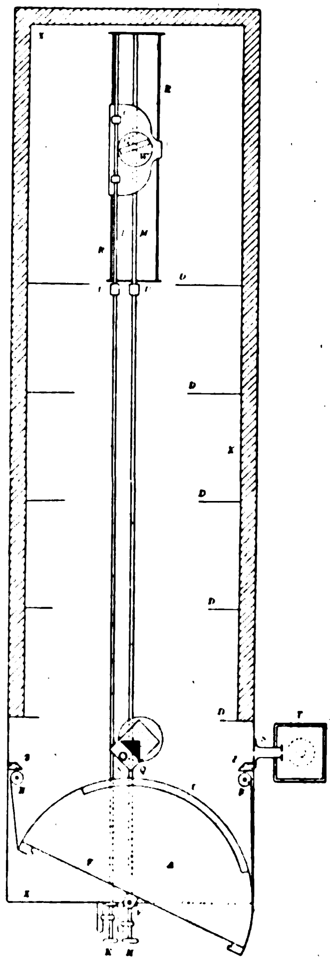
An den Ecken der Kamera vorn sind lichtsichere Jalousien



Figur 2.
Kamera-Ende.

angebracht, die mittels federnder Rollen *B* straff gezogen werden. Anschläge von Holz *Z* sind hinter den Rollen angeordnet, um zu vermeiden, daß Licht eintritt. Drei halbkreisförmige Scheiben, um die die Jalousien arbeiten, sind an der inneren Seite der Kamera befestigt; die obere und untere von diesen arbeiten in Berührung mit der Decke bzw. mit dem Boden der Kiste, während die dritte sich mitten zwischen ihnen und gerade über dem Schlitz, in der Kamera vorn, befindet. Genügende Höhe muß in der Kamera vorn über dem Schlitz freigehalten werden, um den Verschluß vor der Kassette öffnen zu können. Die obere halbkreisförmige Scheibe

trägt längs der Rundung eine flache Millimeterskala, sichtbar durch ein kleines Fenster in der Decke der Kiste. Ein Bolzen geht ferner durch die Decke, mittels dessen mit einer Klemme die Kamera in



Figur 3.

einer Lage festgestellt werden kann. Zwei abnehmbare Backen an der Kamera vorn nehmen die Kassetten auf, die sich mit Platten von je 45 × 7,5 cm (18" × 3") oder 130 × 6,3 cm (12" × 2 1/2") laden lassen können. Die Kassetten sind so konstruiert, daß sie die Platten in fokaler Krümmung halten; besonders dünne Platten, ungefähr

1 mm stark, werden gebraucht. Sie gestatten das Biegen. Die Kassetten sind in der Kamera mittels Anschlägen an beiden Seiten festgehalten.

Der Spalt ist nach der Art Rowlands gefertigt und an einer Seite der Kiste gerade in der Ebene der Mittellinie des Gitters angeordnet. Das Licht fällt vom Spalt auf ein total-reflektierendes Quarzprima mit 3,2 cm ($1\,{}^1/_4''$) hohen und 2,5 cm ($1''$) breiten Flächen. Der Abstand des Spaltes vom Prisma sollte nahezu gleich der Entfernung des Prismas von den Zapfen sein, um die sich die Kamera dreht. Das Prisma ist auf einem Tische festgekittet, der von einer am Boden der Kiste befestigten Säule getragen wird. Mittels einer Stellschraube N, erreichbar durch ein handgroßes Loch an der Seite der Kiste gegenüber dem Spalt, kann der Tisch um eine horizontale Achse parallel der Hypothenuse des Prismas geneigt werden. Der Tisch gestattet ferner eine Drehung um eine vertikale Achse.

Figur 1 ist eine Photographie des Wagens und der Schienen. Die Länge der Schienen beträgt 106 cm ($3'\,6''$). Die Länge der Bahn ist 76 cm ($2'\,6''$). Figur 2 gibt eine allgemeine Übersicht von dem Kamera-Ende des Instrumentes. Das Instrument ist in passender Höhe über dem Fußboden durch einen starren Holzunterbau getragen, der auf Beton-Fundamentsäulen ruht; diese sind wieder ganz unabhängig von den Fundamentsäulen des Gebäudes. Unter dem Spalt befindet sich ein kleiner Tisch (zu sehen bei T in Figur 3), getragen, nicht zusammenhängend mit dem anderen, von einem auf dem Fußboden befindlichen Ständer. Auf diesem Tisch kann ein „Vergleichs-shutter“ (Comparison Shutter, Vergleichsverschluß) oder eine Absorptionslösung aufgestellt werden.

Da der Astigmatismus, ausgenommen in der ersten Ordnung, zu groß ist, um die Anwendung eines Vergleichsverschlusses außen am Spalt zu gestatten, ist ein zweiter Vergleichsverschluß innerhalb des Instrumentes gerade vor der photographischen Platte vorgesehen. Dieser kann mittels eines kleinen Knopfes betätigt werden, der sich in einem Schlitze nahezu am oberen Ende der Kameraseite auf und ab bewegt und an verschiedenen Marken festgehalten werden kann. Der Verschluß besteht aus einer dünnen Ebonitplatte und ist so leicht wie möglich gearbeitet. Er hat einen 2,5 cm ($1''$) weiten Schlitz, der einen ungehinderten Blick auf das Spektrum gestattet, und ferner einen 6,3 mm (${}^1/_4''$) breiten Schlitz, der in drei um je 5 mm (${}^3/_{16}''$) in der Höhe verschiedene Stellungen gebracht

werden kann. Der Verschluß ermöglicht es ferner, den Schlitz in der Kamerawand vollkommen zu schließen, um Staub fern zu halten, wenn das Instrument nicht in Gebrauch ist.

Es ist natürlich möglich, daß der Gebrauch eines solchen Vergleichsverschlusses eine kleine Verschiebung zwischen einem Spektrum und dem Vergleichsspektrum herbeiführen kann; indes an einem halben Dutzend Spektra, die zur Prüfung aufgenommen wurden, konnte solch eine Verschiebung nicht wahrgenommen werden. Wenn solch eine Verschiebung eintreten sollte, so könnte sie immer bestimmt werden, und zwar ließe sich das dadurch ermöglichen, daß man eine andere Platte belichtet, bei der die beiden Spektra direkt superponiert werden ohne den Vergleichsverschluß.

Das Mikrometerokular.

Das Instrument ist mit einem Mikrometerokular versehen, das auf einem Holzrahmen montiert ist, und wie die Kassette an der Kameraseite eingesetzt wird. Wird dieses Okular gebraucht, so wird die Kamera rechtwinklig zu den Längswänden der Kiste eingestellt. Es können damit visuelle Beobachtungen einzelner Linien sehr bequem ausgeführt werden, oder es kann die Entfernung zweier benachbarter Linien gemessen werden, wenn es nicht erwünscht ist, dieselben photographisch festzulegen. Für die Beobachtung am Okular kann leicht durch Drehen beider Handgriffe das ganze sichtbare Spektrum in den Gesichtskreis gebracht und geprüft werden. Mit diesem Okular lassen sich sehr bequem Beobachtungen und auch Messungen des Zeemaneffektes ausführen.

Es kann leicht gezeigt werden, daß der Wert eines Teilstriches der Trommel des Mikrometerokulars einen konstanten Wert in Wellenlängen für irgend eine Lage in dem Spektrum hat. Nennen wir i den Einfallswinkel und Θ den Brechungswinkel, der nahezu gleich i ist, so haben wir:

$$N \cdot m \cdot \lambda = \sin i + \sin \Theta$$

wo N die Zahl der Teilstriche auf den Zentimeter und m die beobachtete Ordnung ist.

Dann ist

$$N \cdot m \cdot d\lambda = \cos \Theta \, d\Theta = \cos i \cdot d\Theta.$$

Wenn r die Entfernung des Okulars vom Gitter und ds die

anschließende Entfernung zweier Linien in dem Okular ist, so haben wir

$$d\Theta = \frac{ds}{r}.$$

Nun ist

$$r = R \cdot \cos i,$$

wo R den Krümmungsradius des Gitters bedeutet. Dann erhalten wir

$$ds = R \cdot N \cdot m \cdot d\lambda,$$

was zeigt, daß die Skala des Okulars $\frac{ds}{d\lambda}$ konstant ist in einer gegebenen Ordnung.

Bei Gebrauch dieses Okulars kann die Differenz der Wellenlänge von benachbarten Linien mit einem wahrscheinlichen Fehler von nur 2 oder 3 Hundertstel einer Å.-E. in der ersten Ordnung gemessen werden.

Es sind Kurven konstruiert worden, aus denen die Wellenlänge einer Linie in dem Okular zu einer oder zwei Å.-E. genau nach den Ablesungen an der zur Drehung des Gitters dienenden Trommel ermittelt werden können. Eine zweite Kurve auf demselben Diagramm zeigt die Stellung der anderen Trommel, für welche das Spektrum im Brennpunkt ist.

Einstellung.

Eine Bogenlampe wird in einer Entfernung von einigen Fuß von dem Spalt aufgestellt, und zwar so, daß das auf den Spalt fallende Licht horizontal ist und in rechtem Winkel zur Seite der Kiste einfällt. Eine Linse wird dann aufgestellt, um ein Bild des Bogens auf den Spalt zu werfen. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, diese Linse [eine achromatische Glaslinse von $2^1/_2''$ (6,3 cm) Apertur und 12″ (30 cm) Brennweite] auf Schienen zu montieren, die parallel dem Wege des Lichtes laufen, und die Bogenlampe auf Schienen, rechtwinklig dazu. Für Arbeiten im Ultraviolett wird ein Konkavspiegel aus Spiegelmetall von 5,7 cm ($2^1/_4''$) Öffnung und 24 cm (9″) Brennweite angewandt, da eine Quarzlinse kein achromatisches Bild erzeugt. Dieser Spiegel ist gleichfalls auf Schienen montiert und bei Gebrauch desselben wird die Bogenlampe genügend außerhalb der Kollimationslinie aufgestellt,

um zu vermeiden, daß direkt Licht vom Bogen durch den Spalt auf das Gitter fällt.

Der untere Rand des Schlitzes in der Kamera sollte gerade so hoch sein, wie der Mittelpunkt des Gitters, und die obere Fläche des Quarzprismas sollte sich ein wenig darunter befinden, so daß man einen ungestörten Blick auf das Gitter vom Schlitz der Kamera aus haben kann. Man muß Sorge tragen, daß, wenn Schienen und Wagen in der Kiste befestigt sind, die Achse, um die das Gitter sich dreht, vertikal ist. Dies läßt sich mittels einer kleinen Libelle prüfen, die sich gerade auf dem Schneckenrade befindet.

Nachdem die Lage der Bildlinse fixiert ist, wird das total reflektierende Quarzprisma durch Neigen und Drehen um die vertikale Achse so eingestellt, daß der reflektierte Lichtstrahl das Gitter symmetrisch bedeckt. Das Gitter muß nun so nivelliert werden, daß das Spektrum sich in der richtigen Höhe in dem Gesichtsfelde, und zwar in allen Ordnungen befindet. Dies läßt sich leicht dadurch erreichen, daß man zuerst die beiden Einstellschrauben hinter dem Gitter einstellt, so daß die Spektren zu beiden Seiten der senkrechten Mittellinie in derselben Höhe im Okular erscheinen, und ferner, daß man die vordere Einstellschraube so einstellt, bis eins von ihnen die richtige Höhe zeigt.

Das Instrument wird, wie folgt, für Photographie auf die richtige Brennweite eingestellt. Die Handhabe *K* wird gedreht, bis sich die gewünschte Region im Gesichtsfelde befindet. Das Gitter wird dann mittels der anderen Handhabe genähert, bis man sieht, daß die Linien in der Mitte des Gesichtsfeldes bei Beobachtung mit einer Lupe sich annähernd richtig im Brennpunkt befinden. Nach der Ablesung bei *K* kann, wenn das Zentralbild in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht ist, die Neigung des Gitters zum einfallenden Lichte gefunden werden, denn die Zahl der Zähne des Schneckenrades ist bekannt. Die Kamera wird dann mittels ihrer Skala auf diesen Neigungswinkel eingestellt, die erforderliche Skalenzahl ist gegeben durch Addieren der Ablesung für Drehung Null zu dem Produkt aus dem Neigungswinkel des Gitters in Bogenteilen und dem Radius der Skala. Die letzte Einstellung des Brennpunktes muß nun durch Photographie bewirkt werden. Eine Serie von etwa $^1/_2$ Dutzend Photographien wird auf einer einzelnen Platte hergestellt, während indes das Gitter zwischen jeder Aufnahme um etwa 1,27 mm ($^1/_{20}''$) vorgerückt wird, dann liegen die ausgewählten Stellungen zu beiden Seiten des annäherden, beobachteten Brennpunktes. Das

Spektrum, das die Linien in der Mitte des Feldes in bestem Fokus zeigt, gibt die Stellung des Gitterwagens, während aus den Stellungen, in denen sich die Enden der Platte in Fokus befinden, die an der Drehung anzubringende Korrektion ausgerechnet werden kann. Es muß daran erinnert werden, daß der Brennpunkt zweimal so schnell wie das Gitter sich fortbewegt. Wenn δ die Differenz im Fokus zwischen der Mitte und dem Ende der Platte ist, $2a$ ihre Länge und r der Halbmesser der Skala, die die Kameradrehung angibt, so ist die Korrektion, die an der Skalaablesung anzubringen ist $\frac{r \cdot \delta}{a}$.

Die Ablesungen dieser drei Stellungen zusammen mit dem Werte der erhaltenen Wellenlängen werden dann tabellarisch zusammengestellt, und um in Zukunft in dieser Region irgend ein Spektrum zu photographieren, ist es nur nötig, die drei zusammengestellten Ablesungen auf den diesbezüglichen Skalen einzustellen: dann ist das Instrument in Fokus. Eine Serie von auf obigem Wege erhaltenen Fokusplatten wird für die verschiedenen Ordnungen hergestellt, und die Ergebnisse tabellarisch festgelegt. Nach diesen Tabellen kann das Instrument in einigen Sekunden für jede gewünschte Region eingestellt werden. Daher ist das Instrument kaum weniger bequem im Gebrauch, als die Aufstellung nach Rowland, da die für Herstellung der Fokusplatten anzuwendende Arbeit nicht bedeutender ist, als die zur Einstellung der Rowlandschen Anordnung erforderliche.

(Fortsetzung in Heft 5.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Metzger & Wittig, Leipzig.

X. Band. Ausgegeben im Oktober 1911. Heft 5.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Referate.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band. 1911. Heft 5.

Über eine neue Konkavgitter-Anordnung.

Von

Albert Eagle.

(Übersetzt aus Astrophys. Journ. 1910, 120 von Dr. L. Glaser in London.)

Mit 6 Figuren und 1 Tafel.

(Fortsetzung aus Heft 4.)

Vorteile der vorliegenden Anordnung.

In Vergleich mit der Rowlandschen hat die vorliegende Anordnung folgende Vorteile.

1. Der Raum, der von ihr eingenommen wird, ist sehr gering.

2. Ein verdunkelter Raum ist nicht notwendig.

3. Sie ist sehr viel billiger als die Rowlandsche Aufstellung. Wenn sie besonders gut ausgeführt und mit allen erwünschten Zutaten versehen ist, würden die Kosten nur die Hälfte der der letzteren betragen.

4. Spektra zu beiden Seiten von der Normalen können mit gleicher Leichtigkeit gebraucht werden: ein Punkt von gewisser Bedeutung, da es vorkommen kann, daß das beste Spektrum der dritten Ordnung auf der entgegengesetzten Seite von dem besten Spektrum der ersten Ordnung liegt.

5. Alles befindet sich auf derselben Achse, daher ist große Starrheit gewährleistet. Äußere Erschütterungen würden suchen, das Instrument im Ganzen zu bewegen, eher als nur einen Teil, und folglich würden solche Erschütterungen die Definition der Linien nicht beeinflussen.

6. Eine ein wenig verstärkte Dispersion wird erhalten, besonders in den höheren Ordnungen. Aus dem Abschnitt über das Mikrometerokular läßt sich ersehen, daß die Skala des Spektrums in dem Okular

$$\frac{ds}{d\lambda} = R \cdot N \cdot m$$

ist. Wenn dies auf eine Platte projiziert wird, die um den Winkel i geneigt ist, dann ist die Skala:

$$\frac{R \cdot N \cdot m}{\cos i}.$$

Die Skala bei Rowlands Anordnung ist $R \cdot N \cdot m$ durchweg. Keine Steigerung der theoretischen Auflösungskraft ist dadurch erhältlich.

7. Es können höhere Ordnungen erreicht werden, als mit Rowlands Anordnung. Mit Benutzung der vorigen Bezeichnung ist, wenn Licht unter einem Winkel i auffällt, die Wellenlänge des längs der Normalen gebeugten Lichtes

$$\lambda = \frac{\sin i}{N \cdot m},$$

während die Wellenlänge des wieder längs der Einfallslinie zurückgebeugten Lichtes

$$\lambda = 2 \cdot \frac{\sin i}{N \cdot m}$$

ist.

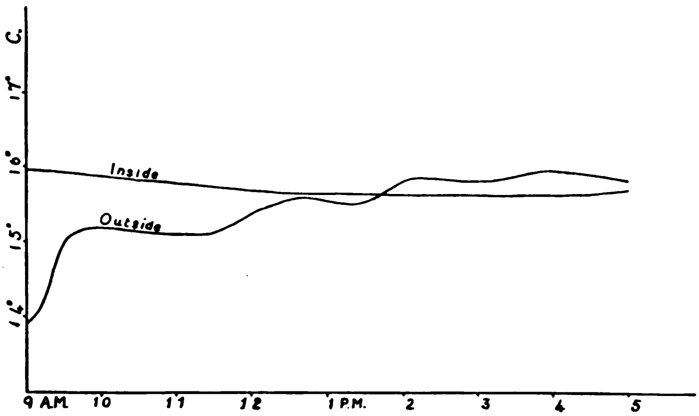
Daher kann dieselbe Wellenlänge in diesem Falle mit einem Einfallswinkel von 30^0 erreicht werden, wie bei streifendem Eintritt in dem vorigen Fall. Die beschriebene Anordnung ist bis zu einem Einfallswinkel von 40^0 brauchbar; die Grenze ist nur durch die Länge der Kassette gegeben. Diese würde länger gemacht worden sein, wenn man hätte daran denken können, daß die erhaltenen Spektra hell genug sein würden und sie so irgend welchen Wert besäßen, was sich auch tatsächlich herausstellte.

Die Brauchbarkeit dieser hohen Ordnungen mag man an den Photographien Taf. I sehen. Nr. I zeigt den Kopf der wohlbekannten Cyanbande bei λ 3883, erhalten mit der fünften Ordnung bei einer Belichtung von 40 Minuten.[3]) Eine absorbierende Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff in einem Glasgefäß wurde vor dem Spalt aufgestellt. Auf dem Originalnegativ sind Linien von nur 0,05 A.-E. Diff. deutlich aufgelöst.

8. Die Stetigkeit der Temperatur ist gesichert — ein Punkt von besonderer Notwendigkeit bei langen Belichtungen. Figur 4 zeigt die Veränderung der Temperatur innerhalb und außerhalb der Kiste während neun Stunden an einem Tage. Die wahre Temperatur innen war vermutlich konstanter als die durch das Thermometer angezeigte, weil dasselbe durch ein Loch in dem Deckel der Kiste eingesteckt war. Tafel V Nr. 3 zeigt einen Teil des Eisenspektrums

in der ersten Ordnung bei einer Belichtung von 40 Sekunden, darunter liegt dasselbe Spektrum, erhalten durch vier Belichtungen von je zehn Sekunden, ausgeführt in Abständen von je einer Stunde; keine besonderen Vorkehrungen waren getroffen, und andere Arbeiten wurden in dem Laboratorium wie gewöhnlich ausgeführt.

Bei einer 28-stündigen Belichtung, welche für die von der Flamme eines Meckebrenners erhaltenen Kohlenwasserstoffbanden gegeben war, wurden Linien von nur 0,15 Å.-E. Diff. aufgelöst. Die auflösende Kraft für eine kurze Belichtung würde 0,11 A.-E. für ein Spektrum der ersten Ordnung gewesen sein, woraus berechnet werden kann, daß die Temperatur für 0,5° C während der Belich-



Figur 4.

tung tatsächlich konstant geblieben war, obwohl das Laboratorium nicht geheizt war von 5 Uhr nachmittags bis 7 Uhr morgens, und die dazwischenliegende Nacht kalt war.

9. [4]) Die bequeme Anordnung des Spaltes.

Der Beobachter sitzt auf einem Stuhle vor dem Mikrometerokular, und kann mit der linken Hand leicht die Handgriffe verstellen, während seine rechte Hand den Spalt bedienen kann. Bekanntlich ist die Schärfe der Spektrallinien bei Anwendung eines Spektrographen mit Gitterdispersion wesentlich von der Stellung des Spaltes zu den Gitterfurchungen abhängig. Nur wenn die Gitterfurchungen und der Spalt vollkommen parallel zueinander sind, ist die Schärfe der Spektrallinien, besonders in den hohen Ordnungen gewährleistet. In der vorliegenden Anordnung ist es nun ein Leichtes, mittels der Mikrometerschraube den Spalt in dem kurzen Rohre

so einzustellen, daß die höchste Schärfe erreicht, also auch die obige Bedingung erfüllt ist. Ferner läßt sich auch leicht die Breite der Spaltöffnung regulieren, ein Punkt von wesentlicher Bedeutung, z. B. wenn sehr komplexe Spektra aufzulösen sind, was meistens der Fall bei Bandenspektren ist. Die ganze Einstellung des Spaltes ist in sehr kurzer Zeit beendet und läßt sich mit der Einstellung des Gitters bestens verbinden; auch wenn der Einfallswinkel des Lichtes sich ändert, bleibt für den Beobachter Bild und Spalt immer in gleicher Entfernung.

Der Astigmatismus eines Konkavgitters.

Einer der Hauptvorzüge der vorliegenden Anordnung ist die starke Reduktion des Astigmatismus besonders in den höheren Ordnungen, die dadurch viel brillanter wiedergegeben werden. Diese Reduktion ist so augenfällig, daß es wert erscheint, Beweise des Astigmatismus in beiden Fällen anzuführen, besonders, da keine kurzen Beweise gegeben worden sind.

Wir wollen die zu den Teilstrichen in jedem Punkte des Gitters senkrecht stehende Ebene die Haupteinfallsebene für diesen Punkt nennen. Wenn ein um einen Winkel α gegen diese Ebene geneigter Lichtstrahl auf das Gitter fällt, ist es klar, daß, da keine Wegdifferenz zwischen Strahlen, die auf verschiedene Teile desselben Gitterstriches fallen, auftritt, alle gebrochenen Lichtstrahlen ebenfalls um einen Winkel α gegen diese Ebene geneigt sein werden: das bedeutet, sie werden auf einem Konus von halbvertikalem Winkel $\frac{\pi}{2} - \alpha$ liegen. Der anscheinende Winkel β, zwischen dem einfallenden Lichtstrahl und der Hauptebene, steht, wenn in der Richtung des Schnittes dieser Ebene mit der Oberfläche des Gitters betrachtet, in folgender Beziehung zu α:

$$\operatorname{tang} \beta = \frac{\operatorname{tang} \alpha}{\cos i},$$

wo i der auf die Hauptebene projizierte Einfallswinkel ist. Wenn α und β klein sind, haben wir

$$\alpha = \beta \cdot \cos i.$$

Stellen wir uns ein Konkavgitter von dem Halbmesser R vor, angeordnet in Rowlands Art, und betrachten wir einen Lichtstrahl, der von einem Punkt im Zentrum des Spaltes auf die Teilstriche in der Höhe h über ihrer Mitte fallt. Wir mögen diesen

Teil des Gitters als ein Stück eines Plangitters betrachten, das um einen Winkel $\frac{h}{R}$ gegen die Vertikale geneigt ist. In Figur 5 mag SA einen auffallenden Strahl darstellen und PA die Spur der Haupteinfallsebene bei A; P ist der Mittelpunkt der Krümmung des Gitters Wir lassen AQ den gebrochenen Strahl sein. Die anscheinende Beugung des einfallenden Strahles gegen die Hauptebene ist:

$$\beta = \frac{AC}{CS'} - \frac{AC}{CP}.$$

Nun ist

$$CS' = GS \cdot \cos i = R \cdot \cos^2 \cdot i,$$

wenn i der Einfallswinkel ist. Dann ist:

$$\beta = \frac{h}{R}\left(\frac{1}{\cos^2 i} - 1\right) = \frac{h}{R} \operatorname{tang}^2 i.$$

α, die wahre Beugung gegen die Hauptebene, ist $\beta \cdot \cos i$. Daher ist

$$\alpha = \frac{h}{R} \cdot \operatorname{tang} i \cdot \sin i.$$

Wenn der gebrochene Strahl senkrecht zur Gitterfläche ist, haben wir

$$\frac{QP}{AP} = \alpha.$$

Dann ist

$$QP = \alpha R = h \cdot \operatorname{tang} i \cdot \sin i.$$

Wenn l die ganze Länge der Gitterteilung ist, so wird ein Punkt auf dem Spalt deshalb in eine Linie von der Länge

$$l \cdot \operatorname{tang} i \cdot \sin i$$

im Spektrum auseinandergezogen.

Betrachten wir nun den Astigmatismus des wieder zurück längs der Einfallslinie gebrochenen Lichtes. Wenn AT der gebrochene Strahl ist, so haben wir

$$\sphericalangle RAT = \sphericalangle SAR = \beta.$$

Dann ist

$$ST = 2\beta \times GS = \frac{2h}{R} \cdot \operatorname{tang}^2 i \cdot R \cdot \cos^2 i = 2h \cdot \sin^2 i.$$

So wird mithin das Bild eines Punktes auf dem Spalt in eine Linie von der Länge

$$2l \cdot \sin^2 i$$

in dem Spektrum auseinandergezogen werden.

Nun ist bei Rowlands Anordnung

$$\sin i = N \cdot m \cdot \lambda,$$

mit den vorherigen Bezeichnungen ist der Astigmatismus daher

$$\frac{N^2 \cdot m^2 \cdot \lambda^2 \cdot l}{\sqrt{1 - N^2 \cdot m^2 \cdot \lambda^2}},$$

während bei der gegenwärtigen Anordnung

$$2 \sin i = N \cdot m \lambda$$

ist, und der Astigmatismus daher

$$\frac{N^2 \cdot m^2 \cdot \lambda^2 \cdot l}{2},$$

was, wie beobachtet, immer weniger als die Hälfte des Wertes bei Rowlands Anordnung ist.

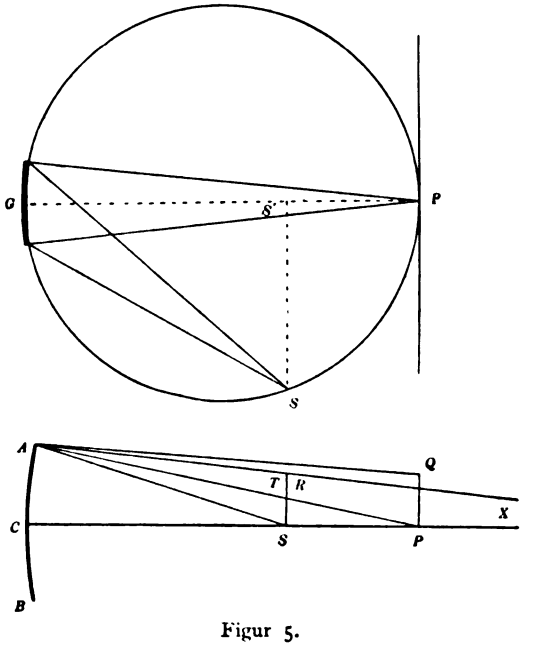
Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich der Einfallswinkel und des Astigmatismus für die Wellenlänge λ 5500 in den ersten fünf Ordnungen mit einem Gitter von 15020 Linien auf den Zoll.

Ordnung	Rowlands Anordnung		Gegenwärtige Anordnung	
	Einfallswinkel	Astigmatismus	Einfallswinkel	Astigmatismus
Erste	18° 59′	0,112 l	9° 22′	0,053 l
zweite	40° 35′	0,557 l	18° 59′	0,212 l
dritte	77° 20′	4,34 l	29° 12′	0,476 l
vierte	unmöglich	—	40° 35′	0,876 l
fünfte	unmöglich	—	54° 23′	1,321 l
für $m \lambda = 16{,}911$	90° 0′	∞	30° 0′	0,5 l

In Hinsicht auf die Tatsache, daß das Konkavgitter manchmal wegen der Verminderung der Helligkeit (verursacht durch den Astigmatismus) verworfen wird, sollte beobachtet werden, daß, solange als die Länge des beleuchteten Spaltes den Astigmatismus übertrifft, die Helligkeit des mittleren Teiles des Spektrums dadurch ganz unbeeinflußt bleibt; aber wenn sie kleiner ist, so ist die Helligkeit direkt proportional der Länge des beleuchteten Spaltes und umgekehrt proportional dem Astigmatismus. Daher ist, wie die Tabelle zeigt, ein bedeutender Gewinn an Helligkeit in den höheren Ordnungen bei der vorliegenden Anordnung im Vergleich mit der Rowlandschen gesichert. Wenn die Bildlinse so ausgeführt ist, daß sie dreifach vergrößert, so ist es im allgemeinen möglich, 10 bis 15 mm des Spaltes so zu beleuchten, daß im Ganzen die beiden

ersten Ordnungen, durch den Astigmatismus unvermindert an Helligkeit, wiedergegeben werden. Die Intensität des einen der Spektren der vierten Ordnung ist so, daß ungefähr bei λ 3800 eine ziemlich stark belichtete Aufnahme des Eisenbogens in drei Minuten erhalten werden kann.

Bekanntlich kann ein stigmatisches Spektrum mit einem Konkavgitter erhalten werden, wenn der Schirm anstatt dicht vor dem Spalt in einiger Entfernung vor ihm aufgestellt wird. Um diese Stellung für die vorliegende Anordnung zu finden, beobachten wir, daß bei Punkt X AT verlängert CP schneidet (Fig. 5).



Figur 5.

Nun ist

$$\sphericalangle TXS = \sphericalangle ASC - \sphericalangle SAX$$

oder

$$\frac{TS}{SX} = \frac{AC}{GS} - \frac{TS}{GS}$$

das bedeutet

$$\frac{2h \cdot \sin^2 i}{SX} = \frac{h}{R \cdot \cos i}(1 - 2\sin^2 i)$$

$$\therefore\ SX = \frac{2R \cdot \sin^2 i \cdot \cos i}{1 - 2\sin^2 i}$$

$$= 2Ri^2$$

annähernd, wenn i klein ist.

Mit dem vorliegenden Gitter kann das Spektrum bei λ 5500 in der ersten Ordnung stigmatisch gemacht werden, wenn man den Schirm in einer Entfernung von 17 cm (6,7") gegenüber dem Spalt aufstellt. Es ist nicht ratsam, die Methode anzuwenden, wenn der Abstand dies stark überschreitet, wegen des Lichtverlustes. Die Methode ist gelegentlich von Wert, wenn zum Beispiel das Spektrum von verschiedenen Regionen einer Lichtquelle gewünscht wird. Das Bild der Lichtquelle ist dann im Brennpunkt nicht auf dem Spalt, sondern in dem erforderlichen Abstand ihm gegenüber. Die Entfernungen, die notwendig sind, um ein stigmatisches Spektrum zu erhalten, sind annähernd dieselben wie bei der Rowlandschen Anordnung.

In Hinblick auf die ziemlich vorwaltende Ansicht, daß das Konkavgitter in Rowlands Art gebraucht werden muß, um die beste Definition zu erhalten,[5]) mag hervorgehoben werden, daß theoretisch die Definition in dem vorliegenden Fall ein wenig mehr vollkommen ist, als bei Rowland, indes ist in diesen beiden Fällen der Punkt nicht von großer praktischer Bedeutung, da die Wegfehler zu klein sind, um die Definition in besonderer Weise zu beeinflussen. Es kann gezeigt werden,[6]) daß, wenn Licht in einem Winkel Θ auf ein Konkavgitter von wahrer Kugelform auffällt, der Wegfehler des Lichtes, das auf die Seiten des Gitters fällt, gegen das, das auf seine Mitte fällt, gleich ist

$$\frac{b^4}{8\,R^3} \sin \Theta \operatorname{tang} \Theta,$$

wo $2\,b$ die Breite der geteilten Fläche und R der Krümmungsradius ist. Bei der Rowlandschen Aufstellung haben wir keinen Wegfehler beim gebeugten Licht, da es nach dem Mittelpunkt der Krümmung konvergiert, daher stellt der obige Ausdruck den gesamten Wegfehler dar. In dem vorliegenden Falle, wo das Licht längs der Einfallslinie zurückkehrt, wird der Wegfehler zweimal so groß sein, aber wenn dieselbe Spektrumlinie mit dem halben Werte von sin Θ und daher auch mit dem halben Werte von tang Θ erhalten wird, so ist ersichtlich, daß der Wegfehler für dieselbe Linie weniger als die Hälfte von dem der Rowlandschen Anordnung beträgt.

Nachteile der vorliegenden Aufstellung.

Gegenüber den vorhergenannten Vorteilen der vorliegenden Aufstellung im Vergleich mit der Rowlandschen sind folgende Nachteile anzuführen.

1. Das Instrument bleibt nicht automatisch im Fokus.

Wenn indes einmal die Serie der Einstellungsplatten aufgenommen worden ist, so ist die Arbeit der Wiedereinstellung des Instrumentes für eine beliebige Region praktisch gleich Null, da wir nur drei bekannte Ablesungen auf den entsprechenden Skalen einzustellen haben. Wenn die Regionen der Fokusplatten sorgfältig gewählt worden sind, so wird selten der Fall eintreten, daß eine Region nicht mit der verlangten zusammenfällt. Sollte der Fall eintreten, so müßte entweder für die in Frage stehende Region eine besondere Fokusplatte aufgenommen oder die Skalaablesungen der verschiedenen Fokusplatten in großem Maßstabe auf Millimeterpapier aufgetragen werden; dann sind die gewünschten Ablesungen aus den Kurven erhältlich. Ein anderer Weg wäre das Aufsuchen der Korrektionsglieder, die an den Stellungen der besten Fokusplatte für die theoretisch erforderliche Region angebracht werden. Diese sind leicht zu erhalten. Wenn i die Neigung der Kamera — es ist dieselbe wie die des Gitters — ist, so beträgt der Abstand zwischen Gitter und Kamera $R \cdot \cos i$, während die Wellenlänge in der Mitte der Platte

$$\lambda = \frac{2 \sin i}{N \cdot m}$$

ist.

Dann wird die Änderung von δi nach i die Wellenlänge in der Mitte der Platte um

$$\delta \lambda = \frac{2 \cdot \cos i \, \delta i}{N m}$$

verändern, während die Änderung des Abstandes von Kamera und Gitter notwendigerweise

$$R \cdot \sin i \cdot \delta i$$

beträgt.

Der Winkel i für das Gitter ist leicht erhältlich, da wir die vorher bestimmte Ablesung für den Punkt kennen, wo das zentrale Bild in die Mitte des Gesichtsfeldes reflektiert ist.

Aus dem Wechsel der Wellenlänge, die von der nächsten Standardstellung gefordert wird, läßt sich δi berechnen und daraus

$$R \cdot \sin i \cdot \delta i,$$

die erforderliche Verschiebung des Gitterwagens. Der in der Formel gebrauchte Wert von i sollte genau dem Wert von i für eine Stellung in der Mitte zwischen der gewünschten Region und der der nächsten Fokusplatte entsprechen. In Gebieten, die auf diese Art in den

Brennpunkt gebracht wurden, haben wir dieselbe Vollkommenheit der Definition, wie in den Standardstellungen, uns gesichert.

2. Ein anderer Nachteil der neuen Aufstellung ergibt sich, wenn photographische Platten von minderwertigem Glase verwendet werden, weil das Licht nicht senkrecht zur Platte auffällt. i sei der Einfallswinkel; dann ist klar, daß eine Ortsverschiebung um die Länge h eine dort auftretende Linie um $h \cdot \tang i$ verschieben wird. Solche Verschiebungen werden durch eine unregelmäßige Fehlerkurve entdeckt, wenn die Wellenlängen bestimmt werden. Es ist indes nicht schwierig, Platten zu erhalten, die solche bemerkbaren Fehler nicht besitzen, und bei einem Satz von Platten, die zu beanstanden waren, konnte man deutlich, wenn man schräg über die Oberfläche sah, finden, daß diese unregelmäßig war.

Doch ist dies nicht ein Nachteil, der besonders dem vorliegenden Spektrographen eigen ist, da bei vielen gebräuchlichen Instrumenten die Platte beträchtlich gegen das einfallende Licht geneigt ist, und zwar kommen Winkel von über 60^0 in manchen Fällen vor.

3. Ein dritter Nachteil ist, daß das Spektrum nicht ganz normal ist. Doch ist das nicht so nachteilig, wie auf den ersten Anschein vermutet werden könnte. Die größte Abweichung zwischen den wahren Wellenlängen und der mittels einer linearen Interpolationsformel berechneten beträgt nur 0,2 Å.-E., wenn man ein Gebiet von 7,6 cm (3″) im Grün der ersten Ordnung mißt. Solch eine Abweichung gestattet im allgemeinen die Anwendung einer einfachen, linearen Interpolationsformel zwischen zwei Standards und ermöglicht es, eine Fehlerkurve zu konstruieren, die die Differenz zwischen berechneter und wahrer Wellenlänge an intermediären Standardlinien zeigt. Aus dieser Kurve kann die an der unbekannten Wellenlänge anzubringende Korrektion entnommen werden. In allen Fällen der Bestimmung genauer Wellenlängen, sogar wenn man die Rowlandsche Anordnung benutzt, sollte solch eine Fehlerkurve konstruiert werden, um zufällige Fehler von Ablesungen an Standardlinien, mit denen die Gleichung ausgerechnet wurde, zu entdecken und zu beseitigen. So weit dann bedeutet die Tatsache daß das Spektrum nicht normal ist, keinen wesentlichen Unterschied.

Wenn es indessen erwünscht ist, eine einheitliche Auswertung über ein weiteres Gebiet zu haben, ist es das beste, eine Formel von dem Typ

$$\lambda = a + b s + c s^2$$

zu benutzen, welche das Spektrum mit derselben Genauigkeit darstellt, wie die lineare Formel in Rowlands Anordnung.

λ_1, λ_2 und λ_3 seien die Wellenlängen von drei Linien, aus denen es möglich ist, die Konstanten der obigen Gleichung zu bestimmen, und s_1, s_2 und s_3 seien die Skalaablesungen; die zweite sollte ungefähr in der halben Entfernung zwischen der ersten und der dritten liegen. Die folgende Auflösung ist vielleicht die vorteilhafteste zum Gebrauch:

$$\lambda = \left\{a - \frac{e}{4}(s_1 - s_3)^2\right\} + b\,s + e(s - s_m)^2,$$

wo

$$b = \frac{\lambda_1 - \lambda_3}{s_1 - s_3}, \quad a = \lambda_1 - b\,s_1,$$

$$e = \frac{\lambda_2 - a - b\,s_2}{(s_2 - s_1)\,(s_2 - s_3)}$$

und

$$s_m = \frac{s_1 + s_3}{2}$$

ist.

In dieser Form eignen sich die Konstanten zur logarithmischen Berechnung, während der letzte Ausdruck, der klein ist, sich in dieser Form sehr bequem mit einem Rechenstab auswerten läßt, der im allgemeinen sich als genau genug erweist. Für die Auswertung der ersten zwei Ausdrücke von λ benutze ich gewöhnlich eine Rechenmaschine. Es ist ersichtlich, daß die bei Benutzung obiger Formel extra — da man es nicht mit einem normalen Spektrum zu tun hat — aufzuwendende Arbeit sehr gering ist.

Sogar wenn diese Gleichung gebraucht wird, sollte doch noch eine Fehlerkurve wie vorher mittels zwischenliegender Standards konstruiert werden.

Es mag gezeigt werden, daß, wenn die Platte, auf der das Spektrum photographiert wird, in einem Kreise vom Radius R anstatt in einem vom Durchmesser R gebogen wird, das erhaltene Spektrum so normal ist, wie das mit der Rowlandschen Aufstellung erhaltene. Daher können die, welche ein normales Spektrum als Notwendigkeit erachten, die gegenwärtige Aufstellung nicht aus diesem Grunde verwerfen, da das Spektrum auf einer Platte erhalten werden kann, die weder so stark gebogen werden muß, wie notwendig ist, um in die Fokalkurve zu passen, noch so schnell außer Fokus kommt wie eine flache Platte.

Diese große Abhängigkeit des Dispersionsgesetzes in dem Spektrum von der Form der Platte läßt sich leicht wie folgt zeigen.

Wir haben

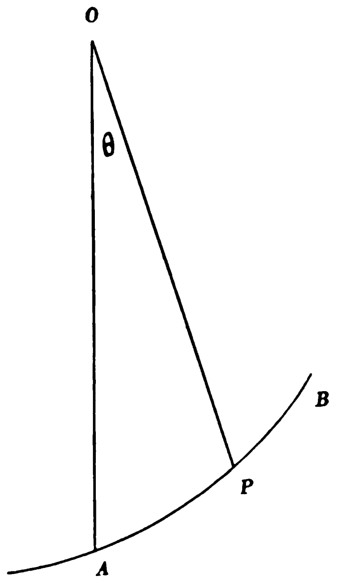
$$\sin i + \sin(i + \Theta) = N \cdot m\lambda,$$

wo $i + \Theta$ der Brechungswinkel ist. Daher ist

$$\frac{d\Theta}{d\lambda} = \frac{N \cdot m}{\cos(i + \Theta)} = \frac{Nm}{\cos i}\left\{1 + \Theta \operatorname{tang} i\right\}$$

$$= \frac{N \cdot m}{\cos i}\left\{1 + \frac{s}{R} \cdot \operatorname{tang} i\right\}$$

annähernd, da, wenn die Platte sich sehr nahe dem Fokuskreise an-



Figur 6.

paßt, Θ noch sehr nahe gleich $\frac{s}{R}$ ist, wo s die Entfernung irgend einer Linie von der Mitte der Platte bedeutet; z. B. $s = 0$ entspricht $\Theta = 0$.

Nun ist

$$\frac{ds}{d\lambda} = \frac{ds}{d\Theta} \cdot \frac{d\Theta}{d\lambda}.$$

Die Bestimmung von $\frac{ds}{d\Theta}$ ist eine rein geometrische Aufgabe. *APB* (Figur 6) möge die photographische Platte darstellen. Es sei

$AP = s$, $OP = r$, und $\sphericalangle POA = \Theta$. Die Gleichung von APB, in Polarkoordinaten ausgedrückt, sei

$$r = a + b\,\Theta + c\,\Theta^2.$$

Wir erhalten dann

$$\frac{ds}{d\Theta} = \left\{r^2 + \left(\frac{dr}{d\Theta}\right)^2\right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$= \left\{a^2 + b^2 + (2\,a\,b + 4\,b\,c)\,\Theta\right\}^{\frac{1}{2}},$$

annähernd. Schreiben wir für

$$a^2 + b^2 = A$$

und für

$$2\,a\,b + 4\,b\,c = B$$

dann ist

$$\frac{ds}{d\Theta} = A^{\frac{1}{2}} + \frac{B}{2\,A^{\frac{1}{2}}}\,\Theta,$$

annähernd.

In erster Annäherung erhalten wir daraus

$$s = A^{\frac{1}{2}}\,\Theta.$$

Wenn wir dies einsetzen, und ferner die Werte von A und B dann erhalten wir

$$\frac{ds}{d\Theta} = \sqrt{a^2 + b^2}\left\{1 + \frac{(a\,b + 2\,b\,c)}{(a^2 + b^2)^{\frac{3}{2}}}\cdot s\right\}.$$

Der Krümmungsradius der Platte bei A läßt sich mittels der üblichen Formel finden zu

$$\varrho = \frac{(a^2 + b^2)^{\frac{3}{2}}}{a^2 - 2\,a\,c + 2\,b^2}.$$

Wenn wir dies anwenden, um c zu eliminieren, erhalten wir

$$\frac{ds}{d\Theta} = \sqrt{a^2 + b^2}\left\{1 - \frac{b}{a}\left(\frac{1}{\varrho} - \frac{2}{(a^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}}\right)s\right\}.$$

Da die Platte sehr nahe mit der Fokuskurve zusammenfallen muß, mögen wir einsetzen:

$$a = R\cdot\cos i \quad \text{und} \quad \frac{b}{a} = -\operatorname{tang} i.$$

Dann ist

$$\frac{ds}{d\Theta} = R\left\{1 + s\operatorname{tang} i\left(\frac{1}{\varrho} - \frac{2}{R}\right)\right\}.$$

Folglich:

$$\frac{ds}{d\lambda} = \frac{R \cdot N \cdot m}{\cos i}\left\{1 + s \operatorname{tang} i\left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{R}\right)\right\}$$

oder

$$\frac{d\lambda}{ds} = \frac{\cos i}{R \cdot N \cdot m}\left\{1 - s \operatorname{tang} i\left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{R}\right)\right\}$$

entsprechend der Annäherung, mit der wir gearbeitet haben.

Daraus läßt sich ersehen, daß, wenn $\varrho = R$ ist, $\frac{d\lambda}{ds}$ unabhängig von der ersten Potenz von s ist und daher λ in Werten von s durch eine Gleichung von der Form

$$\lambda = a + bs + ds^3,$$

ausgedrückt werden kann, was zeigt, daß das Spektrum bei $s = 0$ normal ist. Wir bemerken ferner, daß der Koeffizient von s in dem Ausdruck für $\frac{d\lambda}{ds}$ gleiche Werte nur von entgegengesetzten Vorzeichen hat, wenn wir $\varrho = \infty$ und $\varrho = \frac{R}{2}$ machen. Das bedeutet: wenn wir Platten benutzen, die sich der Fokuskurve anpassen, wird der Koeffizient von s^2 in der Gleichung

$$\lambda = a + bs + cs^2$$

denselben Wert nur von entgegengesetztem Vorzeichen haben, den er für eine flache Platte hat. Dies wurde experimentell entdeckt, als zuerst gebogene Platten an Stelle der zuvor benutzten flachen angewandt wurden.

In der Rowlandschen Anordnung ist ebenso das Dispersionsgesetz beträchtlich von der Form der Platte beeinflußt. Zum Beispiel wird das Spektrum von dem normalen dreimal so stark abweichen, wenn eine flache Platte angewandt wird, als wenn eine gebogene Platte von passendem Radius gebraucht wird.

Wir haben in diesem Falle:

$$\sin \Theta = N \cdot m(\lambda - \lambda_n),$$

wo Θ der Einfallswinkel und λ_n die längs der Normalen gebrochene Wellenlänge ist. Für eine gebogene Platte ist $\Theta = \frac{S}{R}$, wo s den Abstand irgend einer Linie von dem Mittelpunkt der Platte bedeutet.

Folglich ist

$$Nm(\lambda - \lambda_n) = \sin\frac{s}{R} = \frac{s}{R} - \frac{1}{6}\frac{s^3}{R^3} + \ldots.$$

Wenn im entgegengesetzten Falle eine flache Platte gebraucht wird, haben wir

$$\frac{s}{R} = \operatorname{tang} \Theta$$

und folglich

$$N m (\lambda - \lambda_n) = \frac{\frac{s}{R}}{\left(1 + \frac{s^2}{R^2}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{s}{R} - \frac{1}{2}\frac{s^3}{R^3} + \ldots .$$

was zeigt, daß der Koeffizient von s^3 dreimal so groß ist als in dem vorigen Falle.

Wenn ein Spektrum durch die Gleichung

$$\lambda = a + b s + c s^2 + d s^3$$

dargestellt wird, so kann gezeigt werden, daß die Abweichung gegenüber einer linearen Formel für die Ablesungen s_1 und s_2 ist:

$$\Delta \lambda = \{c + d(s + s_1 + s_2)\}(s - s_1)(s_1 - s_2).$$

Daraus kann berechnet werden, daß, wenn eine 46 cm (18″) lange, gebogene Platte mit einem 10 Fuß (305 cm) Konkavgitter in der Rowlandschen Anordnung angewandt wird, bei Gebrauch einer linearen Formel in einem Gebiete nahe einem Ende der Platte sich eine Abweichung von mehr denn 0,01 A.-E. von der wahren Wellenlänge ergeben wird, wenn das gemessene Gebiet 36 mm Länge überschreitet.

Ergebnisse mit einem Konkavgitter in vorliegender Anordnung.

Die Aufmerksamkeit ist bereits auf Tafel V Nr. 1 gerichtet worden, darstellend den Kopf der Cyanbande bei λ 3883, und zwar aufgenommen mit der fünften Ordnung als Illustration des Wertes höherer Ordnung als die, die gewöhnlich bei Rowlands Anordnung erhalten werden können. Tafel V Nr. 2 auf derselben Tafel stellt einen Teil des Eisenspektrums dar, aufgenommen mit dem anderen Spektrum fünfter Ordnung.

Die bei langen Aufnahmen gesicherte auflösende Kraft ist ebenso erwähnt worden, und es mag hier bemerkt werden, daß in dem Falle von vier superponierten, in Zwischenräumen von einer Stunde gemachten Aufnahmen das nahe Doublet, 0,118 A.-E. Differenz bei λ 4240 an den Spitzen der Linien auf dem Negative aufgelöst ist. Dieses Doublet ist stets in dem Spektrum erster Ordnung aufgelöst, abgesehen bei Überbelichtung oder wenn ein

besonders weiter Spalt angewandt wird. Dies ergibt eine tatsächlich auflösende Kraft von 36000, wohingegen die theoretische Reinheit bei der Breite des angewandten Spaltes (0,012 mm) nur 29000 beträgt. Diese Tatsache, daß eine höhere auflösende Kraft erhalten werden kann, als der theoretische Wert durch die gewöhnliche Formel gibt, ist auch durch andere Beobachter festgestellt worden.

In dem Spektrum fünfter Ordnung können Linien von nur 0,05 Å.-E. Differenz aufgelöst werden. Diese ist größer als der theoretische Wert, der ungefähr 0,03 ist; sie scheint durch die Genauigkeit der Gitterfurchungen begrenzt zu sein; 0,05 Å.-E. scheint indes ungefähr so viel zu sein, wie Rowland mit seinen größten Gittern aufzulösen imstande war. Wahrscheinlich ist ferner die Mehrzahl der Spektrallinien nicht einheitlich bis zu einer viel höheren Ordnung als diese.

Die vorliegende Art der Aufstellung und des Gebrauches eines Konkavgitters ist nicht bloß als eine mögliche Alternative der Rowlandschen anzusprechen, sondern vermutlich als die allerzweckmäßigste und passendste Aufstellung für alle Zwecke zu betrachten, da sie sich als fähig erweist, das Konkavgitter dem Gebrauche der allgemeinen Spektroskopie zuzuführen, während nichts von der hohen auflösenden Kraft und der ausgezeichneten Definition geopfert ist, die es so wertvoll für ganz feine Untersuchungen machen. Die vorliegende Anordnung macht einen kompakten Spektrographen möglich, mit dem sich nicht nur in dem sichtbaren Spektrum wie mit einem in Littrows Form aufgestellten Plangitter, sondern in dem gesamten Ultraviolett arbeiten läßt.

Die vorliegende Anordnung würde noch viel vorteilhafter für ein 21 Fuß (640 cm) Gitter sein, als für ein 10 Fuß (305 cm) Gitter.

Die oben beschriebene Aufstellung ist für das spektroskopische Laboratorium des „Imperial College of Science and Technology“ konstruiert worden. Der Autor schuldet Dank Professor Fowler, daß er seine Einwilligung gegeben hat, das Gitter in dieser Art aufzustellen, und ebenso Professor Callendar für die Bereitwilligkeit, mit der er dem Autor erlaubt hat, die Aufstellung unter seiner Leitung in der Werkstatt des College herstellen zu dürfen. Schließlich sagt der Autor Mr. W. Colebrook, dem Leiter der Werkstatt, Dank für die Sorgfalt und Aufmerksamkeit, die er bei der ganzen Arbeit gezeigt hat, und ferner für die wertvollen Ratschläge bei Teilen der Konstruktion, die Schwierigkeiten boten, deren erfolg-

reiche Überwindung wesentlich zu der Vollendung und dem Erfolge des vorliegenden Instrumentes beigetragen haben.

Die Aufstellung kann durch Ad. Hilger Ltd. 75 A. Camden Rd. London NW. bezogen werden.[7])

Anmerkungen.

1) W. G. Duffield "The Effect of Pressure upon Arc Spectra". Phil. Trans. A. **208.** 129. 1908.

2) Es findet sich kein Hinweis auf diese Methode der Gitteranordnung in Kaysers Handbuch der Spektroskopie.

3) Anmerkung des Übersetzers. Es ist vielleicht interessant, auf den Vergleich dieser Photographie mit dem Rowlandschen Sonnenatlas hinzuweisen. Ein Rowlandsches Gitter von nur 10 Fuß Krümmungsradius gibt mit hohen Ordnungen in manchen Wellenlängengebieten dieselbe Auflösung, wie sie Rowland nur mit seinen allergrößten Gittern hat erzielen können.

4) Anmerkung des Übersetzers.

5) „Rolands Anordnung vereinigt die Vorzüge einer guten Definition mit denen eines normalen Spektrums." Schuster, Optics p. 122.

6) Schuster, ibid. pp. 121. 122.

7) Anmerkung des Übersetzers entnommen dem neuesten Kataloge von Hilger.

Erklärung zu Tafel V.

Nr. 1. Kopf der Cyanbande bei λ 3883. Fünfte Ordnung.
Nr. 2. Eisenbogen. Fünfte Ordnung.
Nr. 3. Eisenbogen. Erste Ordnung. Einfache Aufnahme.
Nr. 4. Eisenbogen. Erste Ordnung. Vier superponierte Aufnahmen.

Über die ultraviolette Fluoreszenz des Benzols und einiger seiner Derivate.

Von

Ernest Dickson.

Mit 16 Figuren.

Die ultraviolette Fluoreszenz des Benzols ist zuerst von Stark[1]) beobachtet worden, der vier nach Rot zu laufende Fluoreszenzbanden erkannte, deren Kanten die Wellenlängen 2720 — 2800 — 2830 — 2920 Å.-E. hatten. In einer späteren, in Gemeinschaft mit R. Meyer[2]) gemachten Arbeit, wurde Benzol und eine Reihe seiner Derivate untersucht, die Lage der Bandenkanten aber, wegen der geringen Dispersion des angewandten Spektrographen nur durch eine Floureszenz-Intensitätskurve dargestellt; außerdem wird eine Tabelle zum Vergleich der Grenzen der Absorption und Fluoreszenz gegeben.

Mit W. Steubing veröffentlicht Stark[3]) später die graphisch dargestellten Fluoreszenzspektra von 44 Substanzen; er bemerkt in einigen Fällen bei der zur Fluoreszenzerregung nötigen Bestrahlung eine scheinbare Überführung der Substanzen in isomere Verbindungen, und schließt aus dem Vergleich der Fluoreszenz- und Absorptionsspektra von Benzol, Naphtalin und Anthrazen eine Koinzidenz der Absorption mit der Fluoreszenz, wenigstens in dem nach längeren Wellen zu liegenden Teil des Spektrums.

In einer Arbeit von Ley und Engelhardt,[4]) wo 157 Substanzen auf Fluoreszenz untersucht wurden, sind nur Messungen für die Enden der Fluoreszenzstreifen gegeben.

Ley und Gräfe[5]) haben ferner eine Arbeit über Fluoreszenz von Naphtalinverbindungen veröffentlicht, in welcher die Spektra nur graphisch dargestellt sind, obgleich die spektrale Lage der schmalen Fluoreszenzbanden mit erheblicher Genauigkeit festgestellt werden konnte.

Um die Lage der Bandenkanten wenn möglich etwas genauer zu bestimmen, und etwa vorhandene Gesetzmäßigkeiten im Bau der Spektra und zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren aufzu-

suchen, wurde vorliegende Arbeit auf Anregung des Herrn Geheimrat Kayser unternommen.

Die Untersuchungsmethode war wesentlich die von Stark. Die zu untersuchende Substanz befand sich in verdünnter Lösung in einem Quarzgefäß, wurde von oben mit ultraviolettem Licht bestrahlt, und das horizontal austretende Fluoreszenzlicht mittels eines Quarzspektrographen zerlegt und photographisch festgestellt.

Zur Erregung der Fluoreszenz wurde zuerst eine Quarz-Quecksilber-Bogenlampe von Heraeus benutzt, die sich direkt über dem Gefäß befand. Wegen der Lichtschwäche mußte aber mit breitem Spalt gearbeitet werden, und die Lampe wurde deshalb durch den elektrischen Funken zwischen Zinkpolen ersetzt. Wie Pflüger[6]) gezeigt, besitzt das Zinkspektrum zwischen 2000 und 2100 A-E. sechs Linien, deren Energien, durch Ausschläge eines Bolometers gemessen, erheblich größer sind, wie die der Aluminiumlinien bei 1860 Å.-E., und in der Tat zeigte sich in diesem Falle der Zinkfunke als günstiger.

Die Elektroden bildeten Zinkstäbe von 5 mm Durchmesser; die Funkenstrecke betrug 4—5 mm. Der Strom wurde von einem Transformator geliefert, der von einer Wechselstrommaschine mit 6—8 Ampère bei 100 Volt und 50 Polwechsel pro Sekunde gespeist wurde. Parallel mit dem sekundären Stromkreise wurden drei oder mehr Leydener Flaschen von je 4000 cm Kapazität eingeschaltet, bis Resonanz zwischen primärem und sekundärem Stromkreise stattfand. Das Licht des Funkens wurde von einer kleinen Quarzsammellinse von 4 cm Brennweite auf der Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit konzentriert.

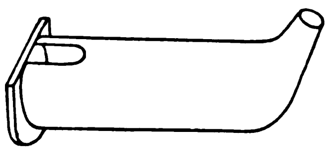
Diese befand sich in einem Gefäß, das aus einem Stück Glasrohr, etwa 4 cm lang und 1,5 cm Durchmesser, bestand. Das hintere Ende wurde, der bequemen Reinigung wegen, nicht ganz zugeschmolzen sondern bogenförmig nach oben ausgezogen; das vordere, nachdem mit dem Gebläse eine kleine U-förmige Öffnung oben in der Rohrwand gemacht worden war, eben geschliffen und durch eine mit Wasserglas und Asbest angekittete Quarzplatte geschlossen (Figur 1).

Das Gefäß wurde horizontal dicht vor den Kollimatorspalt gestellt und immer zur gleichen Höhe mit Flüssigkeit gefüllt. Das Strahlenbündel von der Quarzlinse fiel durch die U-Öffnung senkrecht auf die Oberfläche der Flüssigkeit dicht hinter dem Quarzfenster.

Diese Einrichtung gestattete eine Belichtungszeit bis zu vier Stunden ohne Störungen des Fluoreszenzspektrums durch Reflexe des Funkenlichtes im Gebiete zwischen 2500 und 3500 A.-E. anzuwenden, indem darin nur fünf Zinklinien erschienen.

Sämtliche Stoffe wurden in absolutem Alkohol oder Äther des Handels gelöst, die ohne besondere Reinigung benutzt wurden. Die Fluoreszenz und das reflektierte Zinkspektrum erschienen immer etwas schwächer bei ätherischen Lösungen, was wohl auf absorbierende Verunreinigungen des Äthers zurückzuführen ist. Der benutzte Alkohol zeigte keine merkbare Absorption in Schichten bis zu 4 cm.

Von festen Stoffen und von Benzol selbst wurden 0,1 g in 20 ccm gelöst, und die Lösung bis zu einer Konzentration von 0,5 oder 0,4 g pro Liter nach Belieben verdünnt. Flüssige Verbindungen wurden mittels einer Tropfenpipette in Lösungen von



Figur 1.

0,5 ccm pro Liter hergestellt. Naphtalin, Phenanthren, Anthrazen waren von Kahlbaum, Anthranol von Knoll, die übrigen Substanzen von Merck im reinsten Zustand bezogen, in dem sie zu haben waren. Ortho- und Metaxylol von Kahlbaum ergaben dieselben Spektra wie die von Merck, und das „Benzol puriss.“ des Handels lieferte dasselbe Spektrum wie das thiophenfrei kristallisierbare Produkt von Merck.

Als Spektrograph diente zuerst der neue Quarzspektrograph von Hilger, der aber, nach einigen Aufnahmen vom Benzol, durch den weniger dispergierenden etwas lichtstärkeren großen Steinheilschen Apparat ersetzt wurde. Die Kassette wurde mit einem Rahmen für gekrümmte Platten versehen. Extra dünne Lumière violett Etikettplatten wurden benutzt, und mit „Agfa“ Rodinal entwickelt.

Zur Messung der Bandenkanten wurde eine Kurve zwischen 2500 und 4700 A.-E. durch 20 Zinklinien gezeichnet, deren Wellenlängen aus Exner und Hascheks Tabellen genommen wurden. Auf jeder Fluoreszenzaufnahme ließen sich die Linien 2502, 2558

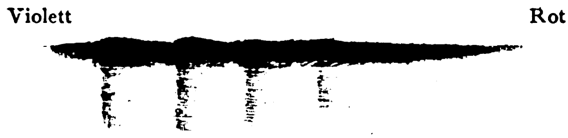
und 3282·5, 3303, 3345 A.-E. oder für mehr nach Rot zu liegende Banden die letztgenannten und 4680 und 4727·5 A.-E. messen. Diese wurden als Standardlinien genommen. Wegen der Unschärfe und Schwäche der Bandenkanten mußten sie zuerst durch Nadelstriche angedeutet werden, welche dann, samt den Standardlinien auf der Teilmaschine des Instituts gemessen wurden, und die Lage der Kanten durch Interpolation auf der Kurve abgelesen. Bei den schärfsten Banden konnte man dadurch eine Übereinstimmung verschiedener Platten auf ± 1 A.-E. erreichen, bei verschwommenen oder schwachen Banden dagegen kamen Unterschiede bis ± 15, zuweilen bis 30 A.-E. vor.

Bei der Messung zeigte sich, daß infolge Lockerung der Kassettenscharniere nicht alle Platten gleich gekrümmt gewesen waren. Um die dadurch entstehende Änderung des Abstandes der Standardlinien auszugleichen, wurde angenommen, daß die kleine scheinbare Verschiebung der Linien und Banden proportional der Entfernung vom Mittelpunkt der Platte sei. Da nun die Linie 2502 A.-E. fast genau mitten auf den Platten lag, wurde sie immer gleich Null gesetzt, die Lage der anderen Standardlinien durch Addieren oder Subtrahieren kleiner Zahlen auf die Werte gebracht, die sie auf der Wellenlängenkurve besaßen, und die entsprechenden Zahlen für die zwischenliegenden Punkte graphisch bestimmt und zu den Messungen addiert.

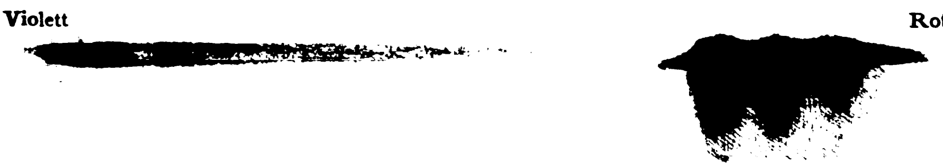
Um Gesetzmäßigkeiten in der Lage der Bandenkanten nachzusuchen, und, wenn möglich, die Beziehung zwischen Fluoreszenz und Absorption etwas näher kennen zu lernen, wurden dann Kurven mit der Schwingungszahl der Banden als Ordinaten und den Nummern der Banden von Violett aus gezählt als Abszissen gezeichnet. Die Angaben über Absorptionsspektra wurden verschiedenen Verfassern entnommen. Es wurden auch für Orientierungszwecke ganz rohe Absorptionsaufnahmen mit dem Zinkfunken gemacht, wobei dieselben Lösungen benutzt wurden, die auf Fluoreszenz untersucht worden waren. Da es sich nicht um genaue Messungen handelte, diente folgende Einrichtung als einfachstes Gefäß für veränderliche Schichtdicke.

Ein etwa 4,5 cm langes Glasrohr von 1,5 cm Durchmesser wurde unten durch eine Quarzplatte verschlossen und an der Seite in Halbzentimeter geteilt. Darin befand sich die zu untersuchende Flüssigkeit in beliebiger Höhe, und auf das obere Ende des Gefäßes wurde eine Quarzlinse von kurzer Brennweite gelegt. Das Licht

des Zinkfunkens wurde von der Linse in der Flüssigkeit konzentriert, trat nach unten durch die Quarzplatte heraus, und wurde mittels eines an der Oberfläche vernickelten Spiegels direkt auf den Spalt des Spektrographen geworfen. Dieses Verfahren gab mit 10 Sekunden Expositionszeit ganz brauchbare Aufnahmen. Der Nickelspiegel übte keine merkbare selektive Absorption aus. Eine etwaige Wirkung der über der Lösung sich befindenden Dämpfe kam hier nicht in Betracht. Eine 4 cm starke Schicht des reinen Alkohols ließ alle Strahlen bis 2265 Å.-E. durch.



Figur 2. Benzol.



Figur 3. Triphenylmethan.

Aussehen der Photographien.

Da die Fluoreszenz durch Absorption des erregenden Lichtes verursacht wird, tritt sie am kräftigsten in den oberen Schichten der Flüssigkeit auf. Das erregende Licht wird beim weiteren Eindringen in die Flüssigkeit immer mehr absorbiert, und die Fluoreszenz dementsprechend geschwächt. Die Tiefe, bis zu der die Fluoreszenz in der Flüssigkeit verfolgt werden kann, ist also ein Maß einerseits der Absorption, andererseits der Stärke der Fluoreszenz der untersuchten Substanzen. Man würde dann erwarten, das Fluoreszenzspektrum als einen mehr oder weniger tiefen Streifen zu bekommen, der in den unteren Schichten mit abnehmender Intensität vorkommen und allmählich verschwinden sollte.

Auf meinen Aufnahmen kommen die Banden in zwei verschiedenen Formen vor. Bei der einen erscheint die Fluoreszenz als ein schmaler dunkler Streifen von 2—3 mm Höhe, der nach unten ziemlich scharf abgegrenzt ist. [Vgl. die beiden ersten Banden des Benzols und den kurzwelligen Streifen des Triphenylmethans in Figur 2 und 3].

Andere Banden zeigen oben auch einen starken Streifen; sie setzen sich aber darunter tiefer in der Flüssigkeit fort, entweder als scharfkantige, nach Rot zu abschattierte Banden, wie beim Benzol, oder als keilförmige nach beiden Seiten abschattierte Banden, wie bei den langwelligen Banden von Triphenylmethan.

Obgleich im letzteren Falle es nicht klar ist, ob die Kanten der Banden nach Violett oder nach Rot zu liegen, sind immer die nach Violett zu liegenden Enden sämtlicher Banden von mir gemessen worden. Die beigefügten Zeichnungen (Seite 170) zeigen die Spektra von Benzol und Triphenylmethan, aus denen der Unterschied der Bandenarten ersichtlich ist. Die Figuren sind zweimal vergrößert, und die Banden deutlicher gezeigt wie auf den Originalaufnahmen.

Ergebnisse der Versuche.

Benzol. Das Fluoreszenzspektrum besteht aus sechs ziemlich scharfen Banden, deren Kanten in folgender Tabelle gegeben sind. Die dritte Spalte gibt die Mittelabweichungen einzelner Messungen von den gegebenen Mittelwerten der Wellenlängen.

Wellenlänge λ	Schwingungszahl $\frac{1}{\lambda}$	Mittel Abweichung
2599	3348	± ·5
2635	3795	± 1
2679	3733	± 1
2754	3631	± 1
2827	3537	± ·8
2910	3436	± 1·6

Die Konzentration betrug 0,4 g pro Liter. Es wurden auch Aufnahmen in Lösungen von 1,0, 1,25 und 1,67 g pro Liter gemacht, wobei keine merkbare Verschiebung der Banden wahrgenommen werden konnte.

Filmaufnahmen, die bei weiterem Spalt mit dem Hilgerschen Spektrographen und der Quecksilberlampe als Lichtquelle gemacht

aber nicht gemessen worden waren, zeigten, wenn aufeinander gelegt, keine Verschiebung der Kanten bei Konzentrationen bis 5 g pro Liter. Schon bei einer Konzentration von 0,2 g pro Liter war die Fluoreszenz so geschwächt, daß sie nur bei fast dreifacher Expositionszeit zum Vorschein kam.

Bei einigen vergeblichen Versuchen den Benzoldampf zur Fluoreszenz zu bringen, zeigte das Benzol in unverdünnter Form zwei sehr verschwommene Banden bei etwa 2770 und 2915 A.-E. In diesen Versuchen wurde die Öffnung des Gefäßes mit einer zweiten Quarzplatte dicht verschlossen, und das Ganze mit einem dünnen Gummischlauch mehrmals umwunden, durch den heißes Wasser oder Wasserdampf zur Erwärmung getrieben werden konnte. Ein miteingewickeltes Thermometer zeigte die Temperatur. In das Gefäß wurde etwas reines Benzol gebracht. Unter Temperaturen bis 70°C wurde bei über $2^1/_2$ Stunden Exposition keine Spur von Dampffluoreszenz beobachtet, nur zeigte die reine Flüssigkeit die erwähnten zwei Banden.

In Äther wurde die erste Bande nicht festgestellt, wahrscheinlich wegen ungenügender Belichtungszeit und Absorption des Lösungsmittels, da das ganze Spektrum schwächer erschien wie in Alkohol. Die übrigen Banden zeigten keine Verschiebung.

Die beiden ersten Banden des Benzol-Fluoreszenzspektrums zeichnen sich vor den übrigen dadurch aus, daß sie erhehlich schwächer sind, nur wenig tief in die Flüssigkeit eindringen, und in einer Tiefe von ungefähr 1,5 mm sich ziemlich scharf abgrenzen. Dieser schmale Streifen scheint mit konstanter Tiefe bis zu einer Wellenlänge von etwa 3300 A.-E. zu laufen. Die vier anderen Banden setzen sich darunter mit scharfen Kanten weiter in der Lösung fort, und sind noch deutlich zu erkennen in einer Tiefe von über 6 mm, wo sie den Boden des Gefäßes erreichen.

Es ist nicht ganz klar, ob der schmale stärkere Streifen bei den längeren Banden eine Fortsetzung der beiden ersten darstellt, oder ob die Erscheinung auf Absorption des erregenden Lichtes in den oberen Schichten beruht. Die letztere Vermutung würde aber ein allmähliches Verschwinden der Fluoreszenz nach unten verursachen, während der Streifen immer ziemlich scharf nach unten begrenzt ist. Auch ist die Erscheinung schwerlich durch eine bloß optische Wirkung des Meniskus der Flüssigkeit zu erklären, da, wie später gezeigt wird, relativ starke tiefe Banden vorkommen, die einen ganz allmählichen Intensitätszuwachs in den oberen Schichten

zeigen, und wo der starke Streifen nicht vorhanden zu sein scheint. Jedoch ergibt sich für Benzol bei Aufnahmen in Äther, wo die ersten Banden äußerst schwach sind, daß die vier längeren Banden scharf abgeschnitten erscheinen und in der Tiefe kaum wahrnehmbar sind.

Über das Absorptionsspektrum vom Benzol in alkoholischer Lösung, liegen die Messungen von Hartley und Baly und Collie[7]) vor. Die Schwingungszahlen der sieben nach Violett liegenden Bandenkanten, die von Ley[8]) wiedergegeben und von Grebe[9]) zum Vergleich mit den Dampfbanden benutzt wurden, sind

4292
4201
4117
4024
3936
3848
3730.

Die Absorptionskurve von Baly und Collie[10]) zeigt aber ganz andere Werte, nämlich für die Kanten die Schwingungszahlen

4270
4160
4050
3940
3890
3800
3740.

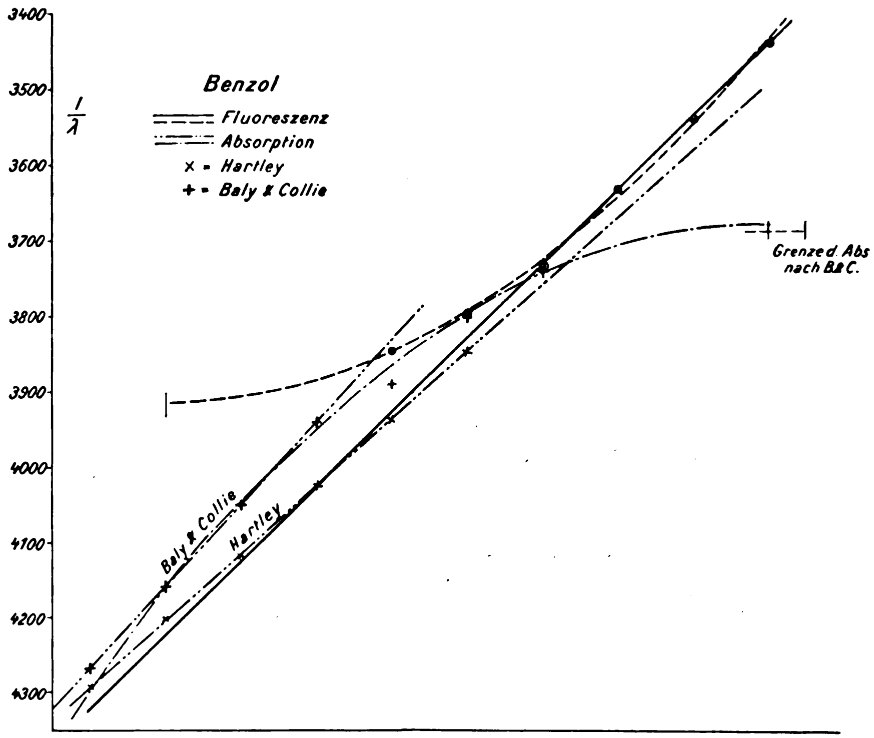
Ich bekam bei meinen rohen Absorptionsmessungen die Banden

4202
4115
4032
3945
3848

die also denen von Hartley entsprechen.

Wenn wir nun Fluoreszenz und Absorption auf derselben Kurve zeichnen, so fällt die Fluoreszenzbande $\frac{1}{\lambda}$ 3733 ungefähr zusammen mit der ersten Absorptionsbande. Die Fluoreszenzbande 3795 kommt mit der 3800 Absorptionsbande von Baly und Collie zusammen; die dritte Fluoreszenzbande 3848 würde mit der zweiten Absorptionsbande der Hartleyschen Reihe übereinstimmen.

Ein weiterer Zusammenhang zwischen Absorption und Fluoreszenz ist nicht merkbar.



Figur 4.

Die Hartleyschen Banden, mit Ausnahme der ersten, liegen auf der geraden Linie

$$\frac{1}{\lambda} = 4289 - 88 \cdot 3\, n$$

wie in folgender Tabelle gezeigt.

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
0	4289	4292	+3
1	4201	4201	0
2	4112	4117	+5
3	4024	4024	0
4	3936	3936	0
5	3848	3848	0

Die vier letzten Banden von Baly und Collie liegen ohne Fehler auf der Linie

$$\frac{1}{\lambda} = 4270 - 110\,n$$

und die entsprechenden vier letzten Fluoreszenzbanden können durch die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = 3732 - 98{\cdot}5\,n$$

dargestellt werden mit Fehlern + 1, − 3, + 2, 0.

Alle sechs Fluoreszenzbanden können nur annähernd durch eine einzige Formel ausgedrückt werden; die Methode der kleinsten Quadrate ergibt

$$\frac{1}{\lambda} = 3915 - 75 \cdot 92\,n^2$$

für die Werte $n = 3$—8 mit folgenden Resultaten:

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
3	3847	3848	+ 1
4	3793	3795	+ 2
5	3725	3733	+ 8
6	3642	3631	−11
7	3543	3537	− 6
8	3429	3436	+ 7

Dieselbe Kurve, von 3673 aus gerechnet, und mit + statt − Vorzeichen des zweiten Gliedes ergibt für die Absorptionsbanden von Baly und Collie folgende Werte:

$$\frac{1}{\lambda} = 3673 + 75{\cdot}92\,n^2.$$

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
3	3742	3740	− 2
4	3794	3800	+ 6
5	3863	3890	+27
6	3950	3940	−10
7	4045	4050	+ 5
8	4159	4160	+ 1
9	4297	4270	−27

Die Banden 3890 und 4270 fallen also aus der Reihe, sonst scheinen Fluoreszenz- und Absorptionskurven wenigstens ähnlich zu laufen, und in entgegengesetzter Richtung. Aus dieser Absorptionskurve würde folgen, daß der kleinste Wert der Schwingungszahl der

selektiven Absorption 3673 sein sollte. Baly und Collie finden durch eine 5 m-Schicht einer 0,001 Normallösung den Wert 3685.

Toluol zeigte ein ganz ähnliches Fluoreszenzspektrum, nur treten die tiefgehenden Banden mehr verschwommen vor, und sind in dem stärkeren oberen Streifen kaum erkennbar. Die Werte für die Kanten sind:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2622	3814	±8
2646	3779	±4
2676	3737	±1
2740	3650	±·6
2809	3561	±3
2886	3465	±5

Da weder Stark noch Ley und Engelhardt bei den alkylsubstituierten Benzolen einzelne Fluoreszenzbanden feststellen konnten, fragt es sich, ob die Erscheinung hier nicht auf Verunreinigungen des Toluols beruht. Meine Absorptionsmessungen zeigten in der Tat wesentliche Unterschiede von dem von Pauer[11]) für Toluol in 0,05 Normallösung gegebenen Spektrum, das aus den drei Banden $\frac{1}{\lambda}$ 3824, 3788, 3731 besteht. Ich fand Banden bei 3942, 3848, 3731 und Spuren von Absorption bei 4115 und 4073. Es kann also vielleicht Benzol als Verunreinigung anwesend gewesen sein. Auf Fluoreszenzaufnahmen von Benzol und Toluol aber, die etwas stärker im Falle des Benzols beleuchtet worden waren, erscheinen trotzdem die tiefen Banden bei Toluol stärker wie beim Benzol, so daß man die Banden nicht als von Benzol in geringer Konzentration herstammend betrachten kann.

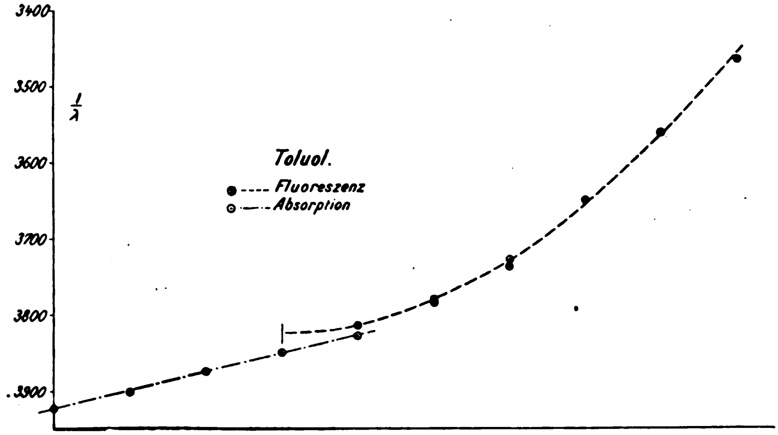
In einer noch nicht veröffentlichten Arbeit hat Cremer in hiesigem Institut das Absorptionsspektrum von Toluol mit einer kontinuierlichen Lichtquelle untersucht. Er findet ein ganz regelmäßig gebautes Spektrum, das aus zahlreichen Banden besteht. Diese gruppieren sich in sieben Serien, deren Hauptkanten die Werte haben:

Wellenlänge	Schwingungszahl
2550	3922
2564	3900
2582	3873
2598	3849
2613	3827
2645	3781
2680	3731

Was das Verhältnis der Fluoreszenz- und Absorptionsspektra betrifft, fallen die Banden

3731
3781
3827

annähernd mit Fluoreszenzbanden zusammen.



Figur 5.

Die drei Fluoreszenzbanden 3737, 3650, 3561 scheinen auf der geraden Linie

$$\frac{1}{\lambda} = 3737 - 88\, n$$

zu liegen.

Wenn wir alle Banden durch eine einzige Formel auszudrücken suchen, ergibt sich als beste

$$\frac{1}{\lambda} = 3821 - 100{\cdot}9\, n^2$$

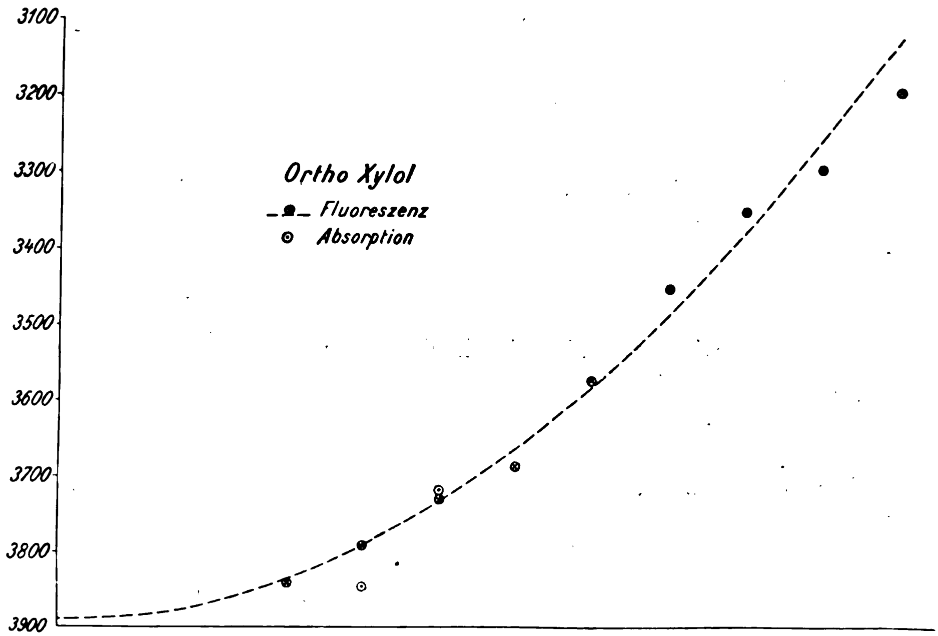
wie unten gezeigt.

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
1	3811	3814	+ 3
2	3781	3779	− 2
3	3731	3737	+ 6
4	3660	3650	− 10
5	3569	3561	− 8
6	3458	3465	+ 7

Orthoxylol zeigt neun Fluoreszenzbanden, von denen die letzte unsicher ist. Die Zahlen sind:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2603	3842	
2636	3794	±2
2680	3731	±7
2713	3686	±9
2798	3574	±1
2896	3453	±2
2986	3349	±4
3038	3292	±3
3135	3190	±5

Von $\frac{1}{\lambda}$ 3686 an treten die Banden als tiefgehende vor, und die Bande 3453 ist besonders kräftig. Die Banden 3349 und 3292 sind auch stark, während bei Benzol und Toluol das Intensitätsmaximum



Figur 6.

in den drei ersten tiefen Banden liegt, so daß hier eine Verschiebung der Intensität nach Rot offenbar eingetreten ist.

Für die Absorption von Orthoxylol in alkoholischer Lösung gibt Grebe[12]) die zwei Banden $\frac{1}{\lambda}$ 3722 und 3846. Meine Lösung zeigte Banden bei 3842, 3939, 4032. Die beiden letzten stammen vielleicht von Benzol.

Die beiden Absorptionsbanden fallen annähernd mit der ersten und dritten Fluoreszenzbande zusammen.

Die Fluoreszenzbanden liegen ziemlich unregelmäßig. Die beste Kurve ist

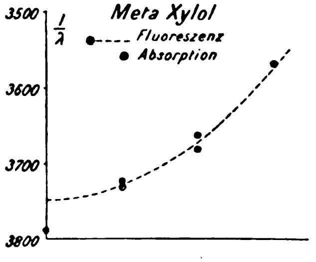
$$\frac{1}{\lambda} = 3892 - 63.74\, n^2$$

die ergibt:

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
3	3835	3842	+ 7
4	3791	3794	+ 3
5	3733	3731	− 2
6	3663	3686	+23
7	3580	3574	− 6
8	3485	3453	−32
9	3376	3349	−27
10	3255	3292	+37

Metaxylol liefert drei Fluoreszenzbanden, deren Wellenlängen die Werte haben:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2685	3724	±3
2715	3683	±·2
2802	3569	



Figur 7.

Die letzte Bande ist unsicher. Die erste zeigt sich als schmaler Streifen, die beiden anderen sind viel stärker, und dringen tiefer in die Lösung ein.

Für die Absorption von Metaxylol gibt Pauer[13]) drei Banden bei $\frac{1}{\lambda}$ 3788, 3731, 3663. Ich bekam die Werte 3821, 3724, 3676. Die beiden letzten Absorptionsbanden koinzidieren also ungefähr mit den beiden ersten Fluoreszenzbanden. Die beste Kurve für die Fluoreszenz ist

$$\frac{1}{\lambda} = 3749 - 194\, n^2 \text{ für } n = 1, 2, 3.$$

Paraxylol besitzt vier Fluoreszenzbanden.

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2681	3730	±1
2739	3651	±1
2801	3570	±1
2865	3490	0

(Fortsetzung folgt in Heft 6.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

R. Luther. Photographie als Lehr- und Forschungsgegenstand. 24 S. (Enzyklopädie der Photographie, Heft 66.) Halle 1909, W. Knapp. M. 1,—.

In geistvoller Weise behandelt die vorliegende Schrift, welche die vom Verf. bei Übernahme der Professur für wissenschaftliche Photographie an der Technischen Hochschule in Dresden gehaltene Antrittsvorlesung wiedergibt, die Frage: Inwieweit sind die Leistungen der Photographie mit denen des Auges vergleichbar? Sind sie ihnen überlegen oder unterlegen? Die Bedeutung des objektiven photographischen Bildes, der Momentaufnahme, der Kinematographie, der Registrierverfahren, der Schwärzungsgesetze, der spektralen Empfindlichkeit der Platte u. a. werden mit großer Klarheit und unter reicher Anregung für die weitere Forschung dargelegt. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Metzger & Wittig, Leipzig.

X. Band. Ausgegeben im November 1911. Heft 6.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie

Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.
Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band. 1911. Heft 6.

Über die ultraviolette Fluoreszenz des Benzols und einiger seiner Derivate.

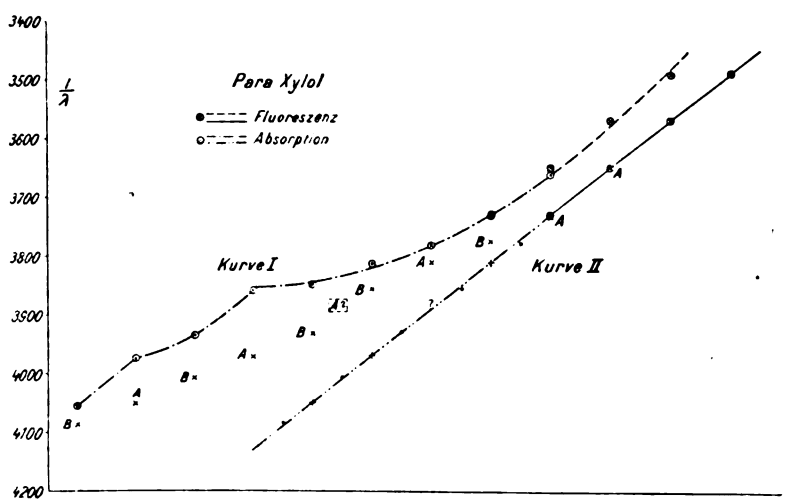
Von

Ernest Dickson.

Mit 16 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 5.)

Der obere Streifen auf den Fluoreszenzaufnahmen, der bis jetzt immer stark vorhanden gewesen ist, ist hier nur schwach entwickelt; dagegen treten die tiefen Banden mit etwas verstärkter Intensität



Figur 8.

vor, so daß auf einigen Platten die Grenze zwischen beiden kaum zu bemerken ist. Die erste Bande ist erheblich schwächer wie die anderen.

Über die Absorption von Paraxylol sind sehr sorgfältige Messungen, sowohl für Dampf wie für alkoholische Lösungen, von

Mies[14]) gemacht worden. Die neun von Mies für eine $^1/_{60}\,^0/_0$ alkoholische Lösung gegebenen Banden sind auf Kurve I der Figur 8 gezeichnet. Sie liegen ziemlich unregelmäßig; bei der fünften scheint eine neue Bandenserie zu beginnen, an welche die vier Fluoreszenzbanden sich anknüpfen lassen, wobei die beiden ersten Fluoreszenzbanden mit den letzten Absorptionsbanden zusammenfallen.

Wegen der geringen Schichtdicke, die ich anwenden konnte, war es unmöglich mit der benutzten Lösung die Absorption nachzuweisen. Keine meiner Aufnahmen zeigte Bandenabsorption.

Mies hat aber für das Absorptionsspektrum des Dampfes die Banden in zwei Serien geteilt, eine Hauptserie A, und eine auch stark vorhandene Nebenserie B. Er vergleicht nun diese Banden mit denen einer $^1/_2\,^0/_0$ alkoholischen Lösung, und zergliedert die letztere in folgender Weise:

Schwingungszahl	Serie	
3659		A
3734		A
3776	B	
3810		A
3856	B	
3931	B	
3969		A
4006	B	
4049		A
4085	B	

Wenn wir nun annehmen, daß zwischen den beiden Banden 3856 und 3931 der B-Serie eine A-Bande fehlt, so entspricht die A-Serie einer geraden Linie, wobei freilich die beiden letzten Absorptionsbanden eine Abweichung nach Violett zeigen. Die Kurve wird aber sehr genau durch die vier Fluoreszenzbanden fortgesetzt, und Absorption und Fluoreszenz lassen sich sehr wohl durch die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = 4049{\cdot}6 - 79{\cdot}87\,n$$

ausdrücken, wie in folgender Tabelle ersichtlich.

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet f. Absorption	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet f. Fluoreszenz	Fehler	
0	4050	4049		−1	
1	3970	3969		−1	
2	3889				
3	3809	3810		+1	
4	3730	3734	3730	+4	0
5	3650	3659	3651	+9	+1
6	3570		3570		0
7	3490		3490		0

Die B-Serie der Absorptionsbanden liegt auf der Kurve

$$\frac{1}{\lambda} = 4084 - 76{\cdot}8\ n.$$

Die Banden stehen also etwas näher, wie bei der A-Serie, und liegen mitten zwischen den A-Banden.

Bei dem Vergleich der Fluoreszenzspektra der drei Xylole scheint es möglich, daß die folgenden Banden als identisch zu betrachten sind.

λ

Orthoxylol	Metaxylol	Paraxylol
2680	2685	2681
2713	2715	2739
2798	2802	2801

Mit Ausnahme des Wertes 2739 für Paraxylol, fallen die Abweichungen innerhalb der Grenzen des Experimentalfehlers. Da, wie später gezeigt wird, Mesitylen zwei Banden bei λ 2712 und 2747 besitzt, ist es doch möglich, daß die Paraxylolbande der letzteren entspricht, und daß die 2712 entsprechende Bande fehlt. Dies scheint auch der Fall zu sein bei Benzol und Toluol, wo die entsprechenden Banden die Werte 2679, 2754 respektive 2676, 2740 haben.

Mesitylen hat vier Fluoreszenzbanden von den Wellenlängen:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2698	3706	±6
2712	3687	±4
2747	3640	±3
2786	3589	±2

Hier fehlt die tiefe Fortsetzung des Fluoreszenzstreifens fast vollständig, und die Fluoreszenz scheint beschränkt auf die oberen Schichten der Lösung.

Für die Absorption geben Hartley und Huntingdon[15]) drei Banden $\frac{1}{\lambda}$ 3650, 3774, 3891. Ich bekam für diese Lösung die Banden 3679, 3736, 3786.

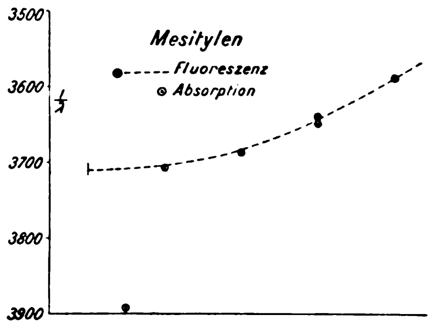
Die Absorptionsbande 3650 scheint mit der Fluoreszenzbande 3640 zusammenzufallen.

Die Fluoreszenzbanden lassen sich am besten durch die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = 3715 - 7{\cdot}96\, n^2$$

ausdrücken, die folgende Zahlen ergibt:

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
1	3707	3706	−1
2	3683	3687	+4
3	3643	3640	−3
4	3588	3589	+1



Figur 9.

Diphenyl liefert acht Banden mit den Wellenlängen:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2864	3492	± 7
2893	3457	± 4
2921	3424	± 4
2966	3373	± 3
3022	3309	± 4
3113	3212	± 10
3186	3139	± 11
3321	3011	± 5

Der Fluoreszenzstreifen nimmt in Breite bis zur dritten Bande zu, läuft dann konstant weiter; aber obgleich die größte Intensität schon bei $\lambda = 3000$ erreicht zu sein scheint, kommt die tiefere Fortsetzung erst bei der Bande 3113 vor, zwar nicht scharf, sondern als unten weniger nach Violett reichende Bande.

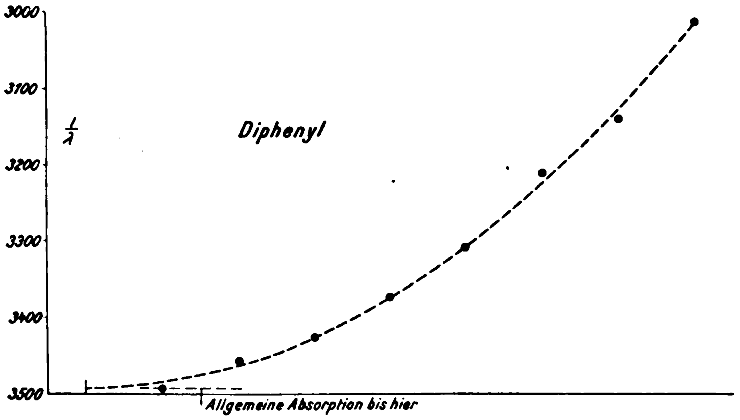
Die Absorption ist nach Baly und Tuck[16]) nur allgemein, und reichte bei meinen Aufnahmen bis λ 2860.

Die Fluoreszenzbanden liegen auf der Kurve

$$\frac{1}{\lambda} = 3492 - 74{\cdot}91\, n^2$$

wie unten gezeigt.

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
1	3485	3492	+ 7
2	3462	3457	− 5
3	3425	3424	− 1
4	3372	3373	+ 1
5	3305	3309	+ 4
6	3222	3212	− 10
7	3125	3139	+ 14
8	3013	3011	− 2



Figur 10.

Bei Diphenylmethan kommt ein starker Fluoreszenzstreifen bei λ 2684 vor, in dem vier Banden sich erkennen lassen, deren Wellenlängen sind:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2650	3774	±7
2684	3726	±2
2742	3671	±3
2815	3552	±1

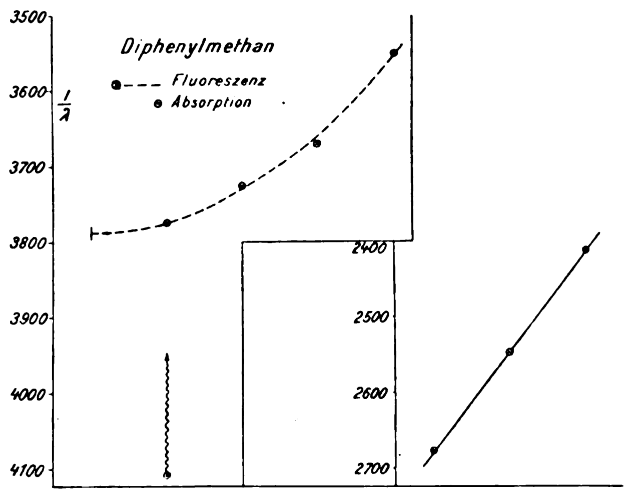
Der Streifen dringt nur schwach in die Flüssigkeit ein, und verschwindet bei der Wellenlänge 3600. Dagegen treten bei λ 3736,

3924, 4144 drei kräftige tiefgehende Banden auf, die in den oberen Schichten keinen kontinuierlichen Streifen zeigen.

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
3736	2677	±4
3924	2548	±5
4144	2413	±7

Ein ähnliches Spektrum ist von Stark beobachtet worden, der den kurzwelligen Streifen als einzige Bande angab, die er bis zum Eintritt der tiefen Banden verfolgen konnte, deren er aber vier gemessen hat.

Die Absorption des Diphenylmethans ist von Baker[17]) untersucht worden, der mit einem sorgfältig gereinigten Präparat eine



Figur 11.

einzige breite Bande zwischen $\frac{1}{\lambda}$ 4110 und 3710 bekam. Meine Lösung zeigte drei Banden $\frac{1}{\lambda}$ 4067, 3818, 3720. Wenn diese von Verunreinigungen herrühren, muß es sich um andere Substanzen handeln wie bei Baker, da er mit unreinem Diphenylmethan weiter nach Rot zu liegende Banden bekam, die er mit Anthrazenbanden verglich. Von Absorption in jenem Gebiete war bei mir nichts merkbar.

Die beiden Fluoreszenzgebiete lassen sich nicht in einer einzigen Kurve vereinigen. Für den kurzwelligen Streifen bekommen wir,

$$\frac{1}{\lambda} = 3789 - 144{\cdot}7\, n^2,$$

woraus folgt:

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
1	3775	3774	− 1
2	3731	3726	− 5
3	3659	3671	+ 12
4	3558	3552	− 6

	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz
Die drei Banden	3774	
	3726	58
	3671	55

passen aber besser zu einer geraden Linie.

Die drei langwelligen Banden liegen auf der geraden Linie

$$\frac{1}{\lambda} = 2678 - 132\, n$$

mit Fehlern von − 1, + 2, − 1.

Triphenylmethan lieferte gleichweise zwei Fluoreszenz-Spektralgebiete. Hier aber erscheint der kurzwellige Streifen schwächer wie bei der Diphenylverbindung, und obgleich er in einigen Aufnahmen stärker war wie der Benzolstreifen, zeigte er keine Fortsetzung in die Tiefe. Die tiefen langwelligen Banden, welche bei Diphenylmethan getrennt erschienen, sind jetzt durch einen äußerst starken kontinuierlichen Streifen verbunden. Die Bande λ 3717, die den Kopf des neuen Streifens bildet, ist wieder schmal, ziemlich stark und ohne tiefere Fortsetzung. Die Wellenlängen der Banden sind:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2688	3720	± 4
2704	3698	± 4
2757	3627	± 2
2832	3531	± 3
	Langwelliges Gebiet	
3717	2690	± 17
3823	2616	± 12
4032	2480	± 7
4258	2348	± 6

Stark gibt ein ähnliches Spektrum; er konnte aber fünf Banden in dem kurzwelligen Streifen unterscheiden, und seine Figur zeigt auch fünf voneinander getrennte langwellige Banden.

Meine Absorptionsaufnahmen zeigten vier Banden mit den Schwingungszahlen 3049
2936
2840
2662

Ähnliche Banden wurden auch von Baker[18]) gefunden, der aber mit einem synthetischen, sehr sorgfältig gereinigten Präparat fast dasselbe Spektrum bekam wie für Diphenylmethan; d. h. eine einzige Bande zwischen $\frac{1}{\lambda}$ 4110 und 3710.

Baker führt wieder den Vergleich der unbekannten Banden mit verschobenen Anthrazenbanden ein; es ist aber merkwürdig, daß die Verschiebung, wenn solche vorhanden ist, imstande ist, die Kanten dieser Banden fast mit den Enden der entsprechenden Anthrazenbanden zusammenzubringen, wie folgende Vergleichstabelle zeigt:

$\frac{1}{\lambda}$

Kanten hier	Anthrazen. Ende der Banden
3049	3077
2936	2933
2840	2793
2662	2667

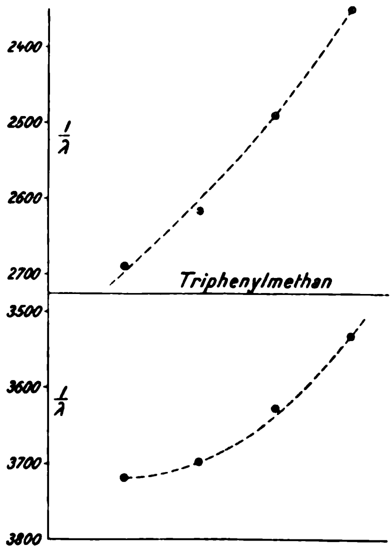
Wäre Anthrazen als Verunreinigung vorhanden, das heißt in verhältnismäßig kleiner Konzentration, so wäre nach Stark und Meyer eine Verschiebung der Fluoreszenzbanden nach Violett zu erwarten. Die Fluoreszenzbanden des reinen Anthrazens aber liegen etwa 60 Å.-E. mehr nach Violett wie die hier vorhandenen.

Die Banden des kurzwelligen Streifens ergeben sich aus der Formel $\frac{1}{\lambda} = 3718 - 210{\cdot}5\, n^2$

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
0	3718	3720	+2
1	3697	3698	+1
2	3636	3627	−9
3	3528	3531	+3

Von den langwelligen Banden geben die drei letzten fast gleiche Differenzen

	Differenz
2616	
2480	136
2348	132



Figur 12.

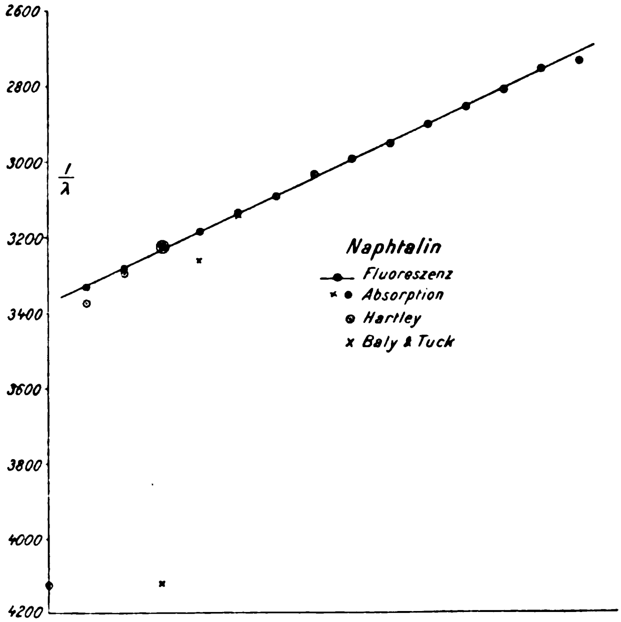
Das Naphtalinspektrum besteht aus vierzehn sehr regelmäßigen schmalen Banden. Unterhalb der oberen Schichten ist die Fluoreszenz nur schwach sichtbar.

Wellenlänge	Mittel Abweichung	Schw. Zahl beobachtet	Schw. Zahl berechnet	Fehler
3000		3333	3326	+ 7
3046	± 3	3283	3279	+ 4
3098	± 6	3228	3232	− 4
3142	± 3	3183	3185	− 2
3190	± 1	3135	3138	− 3
3235	± 1	3091	3090	+ 1
3292	± 3	3036	3043	− 7
3340	± 3	2994	2996	− 2
3386	± 2	2953	2949	+ 4
3447	± 3	2901	2902	− 1
3498	± 3	2859	2855	+ 4
3558	± 2	2811	2808	+ 3
3627	± 3	2757	2761	− 4
3654		2737	2714	+23

Die Banden entsprechen der geraden Linie

$$\frac{1}{\lambda} = 3326 - 47 \cdot 12\, n$$

mit Ausnahme der beiden letzten, die übrigens als zweifelhaft zu bezeichnen sind. n nimmt die Werte 0 bis 11 an.



Figur 13.

Als Absorptionsspektrum gab Hartley die vier Banden

$$\frac{1}{\lambda} \quad \begin{matrix} 3228 \\ 3297 \\ 3378 \\ 4125. \end{matrix}$$

Baly und Tuck fanden $\frac{1}{\lambda}$ 3125
3220
3700

deren Kanten sich bei 3140
3260
4120

befinden.

Ley und Gräfe fanden die beiden letzten; sie hatten aber wegen ungenügender Schichtdicke die erste Bande nicht beobachten können. Meine Lösung zeigte Banden bei

$$\frac{1}{\lambda}\ 3120$$
$$3190$$
$$3229$$
$$3329$$
$$3346.$$

Ein Vergleich zwischen den Absorptions- und Fluoreszenzkurven scheint unmöglich. Vier der von mir beobachteten Absorptionsbanden würden annähernd mit Fluoreszenzbanden übereinstimmen.

Das Phenanthrenspektrum besteht aus siebzehn Banden und sieht ziemlich kompliziert aus. Die Lage der Kanten ist:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2971	3366	±8
2995	3339	±6
3065	3263	±2
3154	3171	±3
3231	3095	±3
3302	3028	±4
3382	2957	±4
3439	2908	±2
3494	2862	±4
3545	2821	±5
3614	2767	±3
3733	2679	±5
3797	2634	±9
3926	2547	±6
3992	2505	±3
4134	2419	±5
4229	2365	

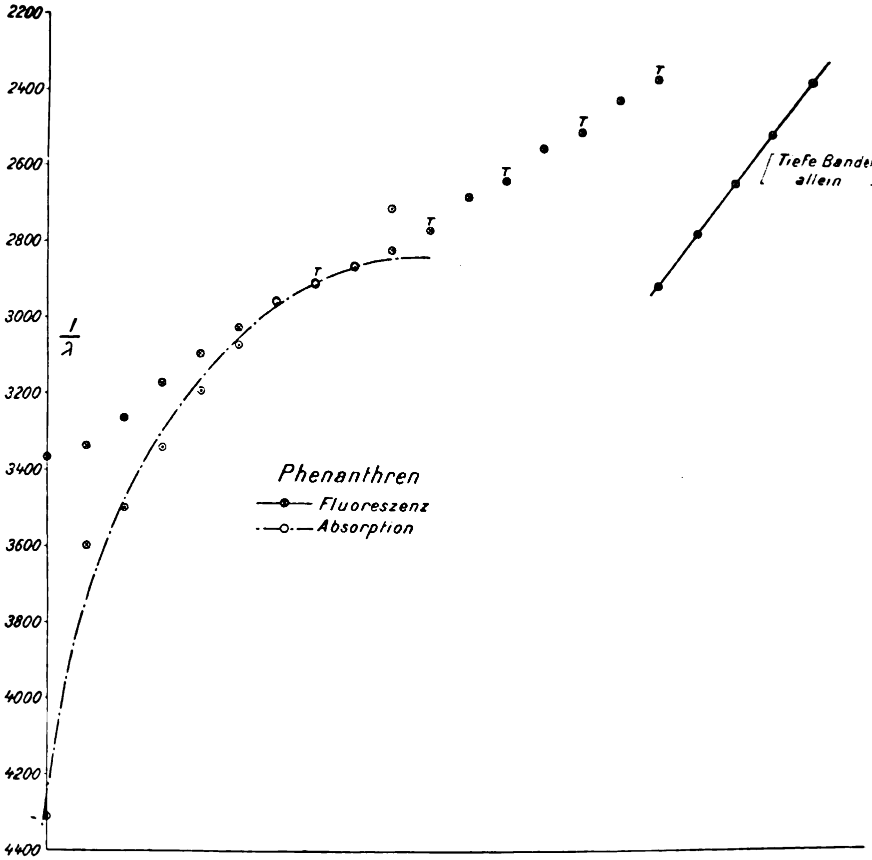
Die drei letzteren sind unsicher.

Bis λ 3382 läuft ein starker Streifen, der sich nur schwach nach unten fortsetzt. Die Banden von 3439 an aber zeigen sich unterhalb des Streifens als stark nach unten laufende Banden, von denen 3439 und 3614 schmal und scharf erscheinen. Die Banden 3797, 3992 und 4229 kommen auf zwei Aufnahmen auch als sehr schmale Streifen vor, die etwas oberhalb der Oberfläche der Flüssigkeit liegen, und vielleicht durch Verdunstung der Lösung am Quarzfenster zu erklären sind. Die Banden 3733 und 3926 sind deutlich als tiefe Banden zu erkennen, die anderen tiefen Banden sind nur schwach angedeutet.

Eine allgemein gültige Formel für die Fluoreszenzbanden läßt sich nicht finden. Wenn wir aber die stark vortretenden tiefen Banden aussondern, zeigen sie eine Durchschnittsdifferenz von 141 r. Å.-E., wie unten gezeigt.

	Differenz
2908	
2767	141
2634	133
2505	129
2345	160

Ferner lassen sich die drei Banden $\frac{1}{\lambda}$ 2679, 2547, 2419 mit drei Anthrazen Banden 2697, 2566 und 2439 vergleichen.



Figur 14.

Stark und Steubing haben auch bei Phenanthren Banden bekommen, die sie dem Anthrazen zuschreiben. Sie vermuten eine Überführung des Phenanthrens in die isomere Verbindung.

Für die Absorption hat Hartley[19]) sieben Banden gegeben. Bei großer Verdünnung zwei mit Schwingungszahlen 2320 und 2950; bei größeren Konzentrationen fünf Banden zwischen 3250 und 3750.

Baly und Tuck[20]) haben zehn Banden gemessen, deren Kanten bei folgenden Schwingungszahlen liegen:

$\frac{1}{\lambda}$	
2710	3190
2860	3340
2910	3500
2960	3600
3070	4310.

Ich habe nur die vier Banden 3186, 3110, 2970, 2906 festgestellt.

Die Absorptionskurve, wie aus der Figur ersichtlich, läuft etwas unregelmäßig, obgleich sie von einem Kopf in der Nähe von $\frac{1}{\lambda}$ 2840 auszugehen scheint.

Es läßt sich aber nicht entscheiden, ob die Fluoreszenz- und Absorptionskurven zusammenfallen wie in der Zeichnung angenommen, oder ob die Koinzidenz bei den kürzeren Fluoreszenzbanden stattfindet.

Das Fluoreszenzspektrum von Anthrazen besteht aus fünf außerordentlich kräftigen Banden, deren Kanten bei folgenden Wellenlängen liegen:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
3658	2734	± 10
3762	2658	± 11
3897	2566	± 12
4115	2430	± 13
4354	2297	± 9

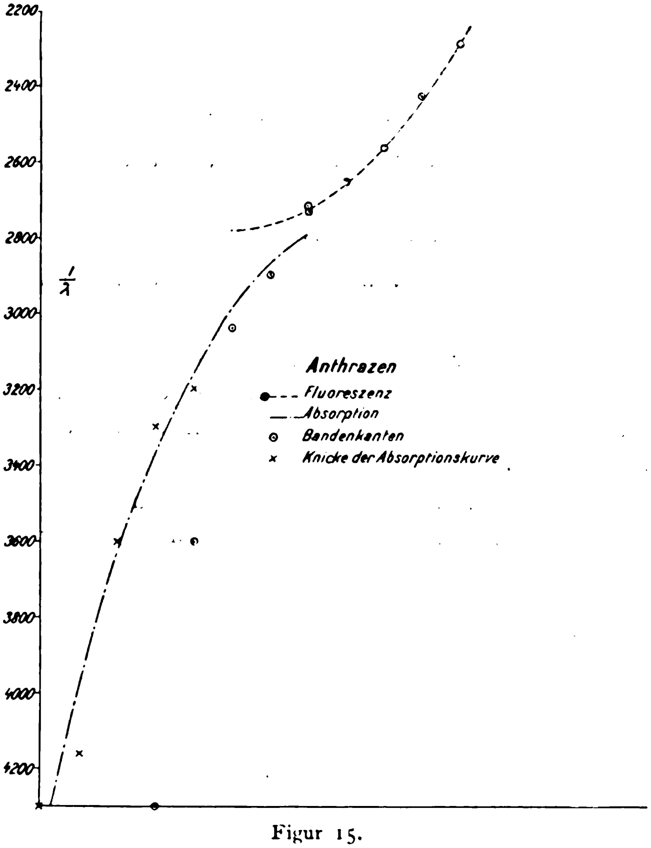
Die erste Bande erscheint als horizontaler schmaler Streifen, die vier letzteren Banden dringen mit rasch abnehmender Intensität als keilförmige Vertieferungen in die Flüssigkeit ein.

Für die Fluoreszenzkurve ergibt die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = 2784 - 13{\cdot}72\, n^2$$

folgende Resultate.

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
2	2729	2734	+ 5
3	2661	2658	− 3
4	2565	2566	+ 1
5	2441	2430	− 11
6	2291	2297	+ 6



Figur 15.

Nach den Absorptionsangaben von Baly und Tuck besteht das Spektrum aus fünf Banden, deren Kanten bei den Schwingungszahlen

4300
3600
3040
2900
2730 liegen.

Die von ihnen gegebene Absorptionskurve zeigt auch Knicke bei

$$\frac{1}{\lambda}\ 4160,\ 3300,\ 3200.$$

Meine Messungen gaben Banden bei

$$\frac{1}{\lambda}\ \begin{matrix}3135\\2988\\2868\\2722.\end{matrix}$$

Das Verhältnis der Absorption zur Fluoreszenz ist nicht zu ersehen. Die letzte Absorptionsbande fällt aber mit der ersten Fluoreszenzbande zusammen.

Wenn man nebst den eigentlichen Banden auch die Knicke der Absorptionskurve darstellt, läßt sich eine rohe Ähnlichkeit mit der Absorptionskurve von Phenanthren ersehen.

Für Anthranol habe ich vierzehn Banden messen können. Die fünf ersten Banden bilden einen spitzförmigen relativ schwachen Streifen, der nachher viel stärker und von konstanter Breite erscheint, und die tiefgehenden Banden deutlich zu erkennen gibt.

Die Lage der Banden ist unten angegeben.

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2731	3662	± 2
2781	3596	± 4
2829	3535	± 2
2882	3470	± 4
2939	3403	± 3
2990	3344	± 2
3063	3265	± 4
3119	3206	± 4
3190	3135	± 3
3441	2906	± 3
3617	2765	± 0
3735	2677	± 1
3930	2545	± 2
4139	2416	

Die ersten fünf Banden liegen auf der geraden Linie

$$\frac{1}{\lambda} = 3662 - 644 \cdot 2\, n,$$

die ergibt

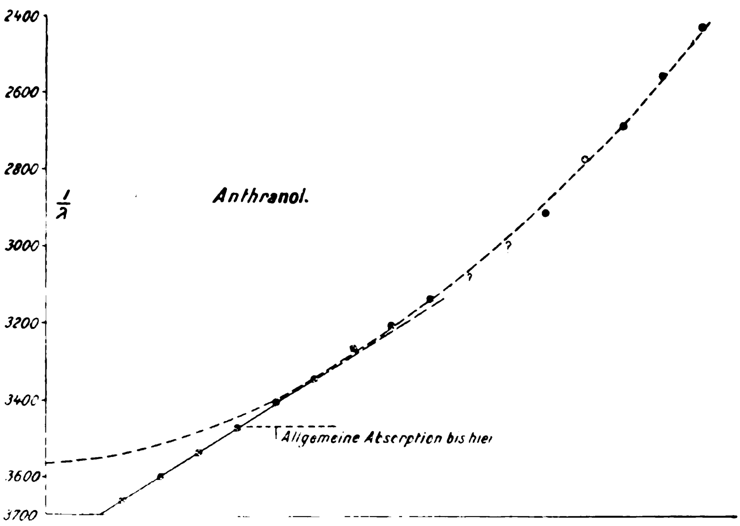
n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
0	3662	3662	0
1	3597	3596	−1
2	3533	3535	+2
3	3468	3470	+2
4	3404	3403	−1

Von der sechsten Bande an, die den Anfang der tiefgehenden Banden bildet, läuft die Kurve krumm, und wenn wir annehmen, daß zwei Banden durch die drei Zinklinien um λ 3300 möglicherweise gedeckt sind, um die Lücke λ 3190—3441 auszufüllen, können wir die übrigen Banden durch

$$\frac{1}{\lambda} = 3562 - 35{\cdot}02\, n^2$$

mit folgenden Resultaten formulieren.

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
8	3338	3344	+ 6
9	3278	3265	−13
10	3212	3206	− 6
11	3138	3135	− 3
12	[3058]		
13	[2971]		
14	2876	2906	+30
15	2774	2765	− 9
16	2666	2677	+11
17	2550	2545	− 5
18	2427	2416	−11



Figur 16.

Angaben über das Absorptionsspektrum habe ich nicht finden können. Ich bekam nur allgemeine Absorption bis $\frac{1}{\lambda}$ 3442.

Die übrigen von mir untersuchten Substanzen sind in der nachstehenden Tabelle gegeben. Außer bei den Naphtolen bestehen die Spektra aus einer einzelnen Fluoreszenzbande, deren Kantenwellenlänge gegeben ist.

Substanz	Wellenlänge
Anilin	3048
Chininsulfat	3355
Chinolin	3840
Diphenylamin	3158
Hydrochinon	3032
Phenol	2776
α-Naphtol	3185
	3250
	3379
β-Naphtol	3274
	3348
α-Naphtylamin	3553
β-Naphtylamin	3579
Naphtylamin (Kahlbaum)	3574

Der Phenolstreifen zeigt eine schwache aber tiefgehende Fortsetzung nach unten. Bei Anilin dagegen hört die Fluoreszenz in einer Tiefe von ungefähr 3 mm auf. α-Naphtol liefert starke sehr tiefe Banden bei 3250 und 3379; bei β-Naphtol dringt die Fluoreszenz bei 3348 nur wenig über 3 mm in die Lösung ein, und nimmt nach Rot ziemlich schnell an Tiefe ab. Chininsulfat in Wasser und in Alkohol zeigt bei einer Konzentration von 0,5 g pro Liter einen dunklen Streifen mit tiefgehender Fortsetzung. In Lösungen von 0,05 g pro Liter aber ist der Streifen vollständig verschwunden, obgleich die tiefgehende Bande ebenso deutlich zu erkennen ist wie vorher.

Chinolin besitzt nach Stark eine Fluoreszenzbande bei 3200, die eine Diskontinuität bei 3846 zeigt, und weiter mit erhöhter Intensität läuft. Ley und Engelhardt konnten nur den langwelligen Teil der Bande beobachten, und aus einer von ihnen als rein äußerlich anerkannten Analogie mit dem Verhalten von Ortho-Methoxybenzoësäure + Natriumäthylat — [wo der Knick der Fluoreszenzkurve darauf zurückzuführen ist, daß die Fluoreszenzbanden der freien Säure und des Salzes sich übereinander lagern] — einer

Verunreinigung die weitere Ausdehnung der Chinolinfluoreszenzbande zuschreiben.

Mit der hier benutzten Versuchsanordnung war es schwer, die Fluoreszenz zu beobachten, wegen der zahlreichen Zinklinien, die gerade in diesem Teil des Spektrums auftreten. Mit 50 Minuten Exposition wurde eine Aufnahme gemacht, die eine Bande bei 3840 zu erkennen gibt, weiter nach Violett war niemals etwas sichtbar, obgleich die Lage da günstiger war.

Nach den vorhergehenden Resultaten scheint es zweifelhaft, ob die Beobachtung von Stark und Steubing, daß die einzelnen Fluoreszenzbanden zu einem breiten kontinuierlichen Fluoreszenzstreifen zusammenfließen, wenn bei Benzol für Wasserstoff ein anderes Element oder eine Atomgruppe substituiert wird, für die Alkylgruppen gilt. Es muß zugegeben werden, daß der kontinuierliche Streifen, der bei Benzol schon vorhanden ist, in den alkylsubstituierten Verbindungen erheblich verstärkt erscheint, doch zeigen die letzteren einzelne Banden, die weder durch Stärke noch Spektrallage von Benzol als Verunreinigung stammen können.

Die folgende Vergleichstabelle zeigt die Lage der Banden für die fünf von mir untersuchten Alkylderivate.

Wellenlänge.

Benzol	Toluol	Orthoxylol	Metaxylol	Paraxylol	Mesitylen
2599	2622	2603			
2635	2646	2636			
2679	2676	2680	2685	2681	2698
2754	2740	2713	2715	2739	2712
2827	2809	2798	2802	2801	2747
2910	2886	2896		2865	2786
		2986			2863
		3038			2972
		3135			

Während die beiden ersten Banden zuerst beim Substituieren nach Rot verschoben werden und dann verschwinden, bleibt die Benzolbande bei 2679 ziemlich konstant. Wenn wir annehmen dürfen, daß bei Meta- und Paraxylol und Mesitylen die Banden um 2680 der Benzolbande 2679 entsprechen und nicht durch Verschiebung der Benzolbande 2599 entstanden sind, so zeigt sich, daß die Banden unterhalb 2679 beim Alkylsubstituieren nach Violett verschoben werden.

Was das Verhältnis zwischen Absorption und Fluoreszenz betrifft, so zeigt Paraxylol, daß die Fluoreszenzbanden die direkte Fortsetzung einer bestimmten Serie von Absorptionsbanden bilden können. In mehreren Fällen scheint eine Überlagerung der letzten Absorptionsbanden mit den ersten Fluoreszenzbanden einzutreten.

Vereinigt man die Fluoreszenzbanden durch eine Formel, so ist dieselbe in manchen Fällen die Gleichung einer geraden Linie; d. h. die Banden haben gleiche Schwingungsdifferenz. Dabei wird durch die Formel entweder das ganze Spektrum umfaßt, wie bei Naphtalin, oder nur das langwellige Gebiet, wie bei Benzol. Für einige Substanzen sind die Banden am besten durch eine Deslandressche Formel des Typus

$$\frac{1}{\lambda} = A - B n^2$$

zusammenzufassen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. Kayser für das Interesse, mit dem er den Fortgang vorliegender Arbeit begleitet und seine liebenswürdige Unterstützung, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. Pflüger schulde ich auch großen Dank.

Literatur.

1) Stark, Phys. Zeitschr. **8.** 81. 1907.
2) Stark und Meyer, Phys. Zeitschr. **8.** 250. 1907.
3) Stark und Steubing, Phys. Zeitschr. **9.** 481. 1908.
4) Ley und Engelhardt, Zeitschr. f. phys. Chemie. **74.** 1. 1910.
5) Ley und Gräfe, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8.** 294. 1910.
6) Pflüger, Ann. d. Physik. **13.** 900. 1904.
7) Baly and Collie, Journ. of the Chem. Soc. **87.** 1332.
8) Ley, Farbe und Konstitution. 77. 1911.
9) Grebe, Zeitschr. f. wiss. Phot. **3.** 376. 1905.
10) Vgl. Ley and Engelhardt, loc. cit.
11) Pauer, Wied. Ann. **61.** 363. 1897.
12) Grebe, Diss. Bonn. über Abs. d. Dämpfe des Benzols und Derivate in Ultraviolett. Vgl. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3.** 376. 1905.
13) Pauer, loc. cit.
14) Mies, Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 357. 1909.
15) Vgl. Kayser, Hdb. d. Spek. III. 528. — Hartley and Huntingdon, Phil. Trans. 170. **1.** 257. 1879.
16) Baly and Tuck, Journ. of the Chem. Soc. **93.** 1902. 1908.
17) Baker, Journ. of the Chem. Soc. **91.** 1490. 1907.
18) Baker, loc. cit.
19) Vgl. Kayser, Hdb. d. Spek. **III.** 547. — Hartley, Journ. Chem. Soc. **39.** 135. 1881.
20) Baly and Tuck, loc. cit.

Über die Dispersion und die Ausmessung von Konkavgitterspektrogrammen.

Von

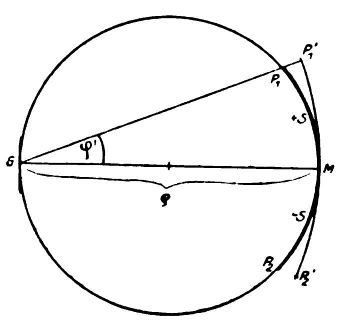
F. Goos.

Mit 5 Figuren.

Die Ermittelung von Normalen dritter Ordnung des Eisenspektrums im internationalen System, die ich gegenwärtig mit Hilfe eines Rowlandschen Plangitters vornehme, zeigen teilweise systematische Abweichungen gegen die vor kurzem veröffentlichten Konkavgittermessungen von Kayser,[1]) die vermuten lassen, daß bei der Aufnahme von Konkavgitterspektrogrammen die Bedingungen, die die Theorie zur Erreichung eines möglichst konstanten Maßstabes in der Abbildung erfordert, in der Praxis nicht mit hinreichender Genauigkeit zu erfüllen sind.

Diese Vermutung möchte ich in folgendem näher begründen.

Stellt man das Konkavgitter in der Rowlandschen Manier auf und bezeichnet den Krümmungsradius des Gitters G mit ϱ (Figur 1), die Wellenlänge in der Mitte der photographischen



Figur 1.

Platte, die mit dem Mittelpunkt M der Kugelfläche des Gitters zusammenfällt, mit λ_0, die Bogenlänge des Spektrums von diesem Mittelpunkt ab gerechnet bis zur Wellenlänge λ (in P_1) mit s, die

Ordnung des Spektrums mit m, und die Gitterkonstante mit e, so lautet die Dispersionsgleichung:

$$\sin \frac{s}{\varrho} \cdot e = m \cdot (\lambda - \lambda_0).$$ [2])

Die Differentiation ergibt:

$$\frac{ds}{d\lambda} = m \cdot \frac{\varrho}{e} \cdot \sec \frac{s}{\varrho}.$$

$\frac{ds}{d\lambda}$ bezeichnet den Maßstab des Spektrums; er ist am kleinsten für $s = o$, und wächst nach beiden Seiten proportional zu sec φ', wo $\varphi' = \frac{s}{\varrho}$ der zum Bogen s gehörige Peripheriewinkel ist. Um $s = o$, d. h. um M herum ist also auch der Maßstab möglichst konstant. Die photographische Platte wird in die Kurve $P_1 M P_2$ gekrümmt, sie ist dann überall im Fokus, die Dispersion bleibt aber, wie Foley[3]) zuerst gezeigt hat, dieselbe, wenn sie nur halb so stark, nämlich in die Kurve $P_1' M P_2'$ gekrümmt wird. Die Kayserschen Platten sind teilweise mit dieser Krümmung (Krümmungsradius = ϱ) aufgenommen worden, um die Gefahr des Zerbrechens zu verringern; sie sind daher an den Enden nicht ganz im Fokus. Die Unschärfe ist aber so gering, daß sie kaum wahrnehmbar ist.

Den Betrag des Fehlers, den man begeht, wenn man das Spektrum über eine bestimmte Länge als normal betrachtet, ersieht man am einfachsten graphisch aus einer Korrektionskurve. Sie ergibt sich ohne weiteres aus der Bemerkung, daß der Maßstab der Abbildung proportional zu sec φ' vom Krümmungsmittelpunkt aus nach beiden Seiten zu wächst.

Sie sei hier wiedergegeben für das große Kaysersche Konkavgitter, wo im Spektrum erster Ordnung 1 A.-E. = 0,5 mm ist.

Für dieses Gitter ist $\varrho = 650$ cm, $e = 1{,}27 \times 10^{-4}$ cm; s wächst von der Mitte der Platte aus nach beiden Seiten bis zu 25 cm.

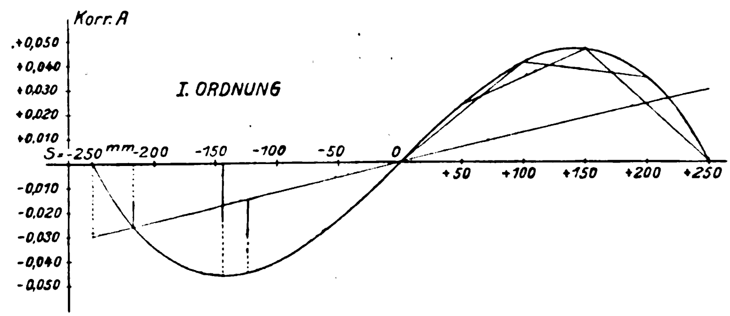
Figur 2 gibt für die ganze Länge der Platte ($s = -250$ mm bis $s = +250$ mm) die Korrektionen in A.-E., die an die durch lineare Interpolation zwischen den Endpunkten der Platte ermittelten Werte angebracht werden müssen, um richtige Wellenlängen zu erhalten. Dabei ist angenommen, daß die Wellenlängen mit der mm-Teilung der Platte wachsen. Die Korrektionen erreichen ihr Maximum bei $s = \pm 144$, wo sie $\pm 0{,}046$ A. betragen. Sie werden aber bedeutend kleiner, wenn man nicht zwischen

den Endpunkten, sondern zwischen den Punkten $s = \pm 217$ interpoliert, sie wachsen dann an den Stellen $s = \pm 250$ und $s = \pm 124$ bis $\pm 0{,}030$ A. an, wie es auch die Formel von Tchebicheff[4])

$$\text{Korrektion} = \frac{e \cdot s^3}{24 \cdot m \cdot \varrho^3}$$

ergibt. Aus dieser Gleichung ersieht man auch, daß in der zweiten Ordnung die Korrektionen nur die Hälfte, in der dritten Ordnung nur $^1/_3$ von denen in der ersten Ordnung betragen.

Die Kayserschen Messungen im Fe-Spektrum sind nun so gemacht worden, daß im Spektrum zweiter und dritter Ordnung Stücke zwischen je drei oder mehr benachbarten Normalen ge-



Figur 2.

messen wurden, so daß dieselben Linien aus verschiedenen Normalen bestimmt und der Mittelwert genommen werden konnte. Es sind also durchschnittlich Stücke von nur etwa 100 mm auf einer Platte gemessen, damit die Fehler, die durch lineare Interpolation zwischen den Enden dieser Strecken entstehen, nicht zu groß würden.

Folgende Tabelle gibt für die zweite und dritte Ordnung an, bis zu welchen Beträgen diese Fehler, die man ohne weiteres —

Tabelle 1.

s (mm)	II. Ordnung	III. Ordnung
	A.	A.
von ± 150 bis ± 250	0,006	0,004
„ ± 100 „ ± 200	0,004	0,003
„ ± 50 „ ± 150	0,003	0,002
„ 0 „ ± 100	$0{,}001_5$	0,001
„ ± 50 „ ∓ 50	> 0,001	> 0,001

durch Einzeichnen der Sehnen — aus Figur 2 ablesen kann, anwachsen können.

Da Kayser die Enden der Platten nicht mit mißt, so dürften die Werte, die innerhalb eines Stückes von 100 mm durch Interpolation zwischen verschiedenen Normalen erhalten werden, in der zweiten Ordnung kaum mehr als 0,003 A. voneinander abweichen.

Da diese Abweichungen aber öfter das drei- bis vierfache betragen haben, so nimmt Kayser an, daß die Normalen zweiter Ordnung selbst noch fehlerhaft sind. Jede Linie ist mindestens auf zwei verschiedenen Platten gemessen worden, und da dieselbe Linie bald auf der linken, bald auf der rechten Seite der Platte liegen wird, so dürften im Mittel die systematischen Fehler der Wellenlängen 0,001 A. bis 0,002 A. nicht überschreiten.

Da nun die Wellenlängen, die ich mit einem guten Rowlandschen Plangitter (Dispersion: 1 Å.-E. = 0,4 mm) als Mittel der Werte von 6—8 verschiedenen Platten, unter jedesmaliger Berücksichtigung der Dispersionskurve aus den Beobachtungen selbst, erhalten habe, stellenweise systematische Abweichungen bis zu 0,007 A. gegen die Kayserschen Messungen zeigen, so liegt der Gedanke nahe, daß die tatsächliche Korrektionskurve für das Konkavgitter wesentlich von der theoretischen abweicht, und daß es bedenklich ist, selbst innerhalb enger Grenzen ohne Anbringung von Korrektionen linear zu interpolieren.

Zur Untersuchung dieser Frage war Herr Geheimrat Kayser so freundlich, mir einige seiner Spektrogramme zur Verfügung zu stellen, die ich über größere Strecken — etwa 8—12 Normalen 2. Ordnung umfassend — hinweg gemessen habe, um durch Anschluß an diese Normalen die wirklichen Korrektionskurven zu ermitteln.

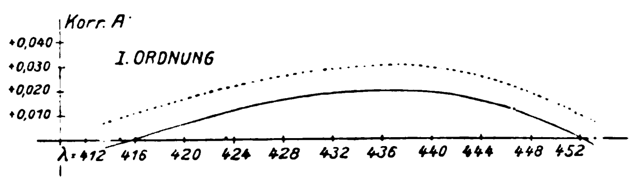
Da meine Meßschraube nur 10 cm Länge hat, so mußten die Messungen stückweise auf halb und halb sich überdeckenden Strecken gemacht, und dann zusammengesetzt werden, was auch durch geeignete Meßmarken gut gelungen ist. Jede Linie ist achtmal eingestellt, je viermal in zwei verschiedenen Lagen der Platte (größere Wellenlängen rechts und links), mit Rechts- und Linksdrehung der Schraube.

So lieferte z. B. die Messung einer Strecke von 200 mm (von $s = +12$ bis $s = +212$ mm) im Spektrum erster Ordnung, bei linearer Interpolation zwischen den Endpunkten dieser Strecke, folgende Darstellung der internationalen Normalen.

Tabelle 2.

Gemessene Werte	I. N.	Differenz	Abweich. v. der Kurve
4134,685	,685	0,000	+0,003
4147,676	,677	+ 1	+ 2
4191,431	,441	+ 10	+ 5
4233,614	,615	+ 1	− 10
4282,389	,408	+ 19	+ 3
4315,070	,089	+ 19	0
4352,723	,741	+ 18	− 1
4375,919	,934	+ 15	− 5
4427,294	,314	+ 20	+ 3
4466,544	,556	+ 12	0
4494,569	,572	+ 3	− 3
4531,155	,155	0	+ 3
		d. A.	± 0,0032

Die erste Spalte gibt die Messungen, die zweite die Werte für die internationalen Normalen (wobei ich die Interferenzmessungen von **Fabry** und **Buisson** von $\lambda = 4134$ bis $\lambda = 4233$ auch als Normalen bezeichne); die dritte die Differenzen, und die vierte die Abweichungen von der diese Differenzen ausgleichenden Korrektionskurve (siehe Fig. 3).



Figur 3.

Die durchschnittliche Abweichung beträgt ± 0,0032 A., die zum größten Teil Meß- und Plattenfehlern, zum kleineren Teil Fehlern der Normalen zuzuschreiben sein wird. (Die gestrichelte Kurve wird später erklärt werden.)

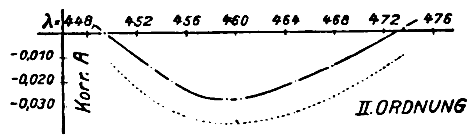
Die Korrektionen wachsen von − 0,003 A. bis zu + 0,020 A., also um 0,023 A., während sie nach der theoretischen Korrektionskurve (die betreffende Sehne ist in Figur 2 **nicht** eingezeichnet) im Maximum sogar 0,026 A. sein sollten; die wirkliche Kurve ist also etwas „günstiger“.

Die Messungen auf einer weiteren Platte im Spektrum zweiter Ordnung ergaben folgendes Resultat:

Tabelle 3.

Gemessene Werte	I. N.	Differenz	Abweich. v. der Kurve
4494,572	,572	0,000	0,000
4531,169	,155	− 14	0
4547,873	,853	− 20	0
4592 685	,658	− 27	0
4602,974	,947	− 27	0
4647,459	,439	− 20	0
4678,869	,855	− 14	0
4691,421	,417	− 4	+ 6
4707,300	,288	− 12	− 5
4736,785	,786	+ 1	0

Die gemessene Strecke war 245 mm lang, von $s = -229$ bis $s = +16$ mm [die Linie 4678,855 I. A. (Interferenzmessung von Fabry und Buisson) ist als Normale mitgenommen worden]. Die Kurve (siehe Figur 4) läßt sich sehr glatt durch alle beobachteten Differenzen hindurchlegen; nur die beiden vorletzten Linien weichen



Figur 4.

stärker ab. Die Korrektionen wachsen bis zu − 0,027 A. an, während sie in diesem Bereich theoretisch nur − 0,019 A. werden dürften. Für diese Platte wird also selbst auf der kurzen Strecke von 100 mm, von $s = -172$ bis $s = -72$ mm, die lineare Interpolation einen „Fehler" von 0,007 A. ergeben; mit anderen Worten: aus den Normalen 4548 und 4647 berechnen sich durch lineare Interpolation die dazwischen liegenden Normalen zu 4592,665 und 4602,954, während die richtigen Werte 4592,658 I. A. und 4602,947 I. A. sind.

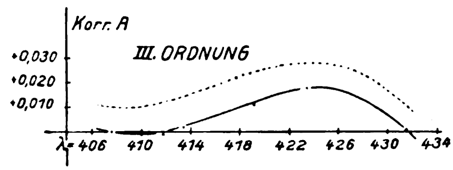
Weiter habe ich ein Spektrum dritter Ordnung, über eine Strecke von 361 mm (von $s = -160$ bis $s = +201$ mm) gemessen. (siehe Tabelle 4).

Die Korrektionen wachsen bis zu + 0,018 A. an, d. h. bis zu dem doppelten Werte, den sie theoretisch haben dürften, nämlich + 0,009 A. Auch müßte die Form der Kurve (siehe Figur 5) eine andere sein, sie müßte zu Anfang stärker negativ werden und die x-Achse erst etwa bei $\lambda = 4156$ schneiden.

Tabelle 4.

Gemessene Werte	I. N.	Differenz	Abweich. v. der Kurve
4076,641	,641	0,000	0,000
4118,553	,552	— 1	— 1
4134,683	,685	+ 2	0
4147,670	,677	+ 7	+ 2
4191,430	,441	+ 11	— 1
4233,597	,615	+ 18	0
4282,395	,408	+ 13	0
4315,088	,089	+ 1	0

Es fragt sich nun, woher es kommt, daß die Praxis mit der Theorie scheinbar nicht übereinstimmt. Die Bedingung für die „theoretische" Korrektionskurve (Figur 2) war, daß für die Mitte der photographischen Platte auch $s = 0$ war, d. h. der Abbildungsmaß-



Figur 5.

stab hier sein Minimum und seine größte Konstanz erreicht. Das ist nun wahrscheinlich bei den gemessenen Platten nicht streng der Fall gewesen. Man kann nämlich dadurch, daß man die Werte s von einer anderen Stelle der Platte ab rechnet, die praktisch ermittelten Korrektionskurven mit der von der Theorie geforderten in gute Übereinstimmung bringen, und zwar ist in dem gemessenen

Spektrum	1.	Ordnung	eine	Nullpunktsänderung	von	— 18 mm,
„	2.	„	„	„	„	— 45 „
„	3.	„	„	„	„	+ 40 „

nötig, um dies zu erreichen.

In Figur 3, 4 und 5 sind die unter diesen Annahmen konstruierten theoretischen Kurven gestrichelt eingezeichnet, und zwar in den Ordinaten um 0,010 A. gegen die aus den Messungen ermittelten Kurven verschoben, damit sie mit diesen nicht zu sehr zusammenfließen. Die gute Übereinstimmung von Theorie und Praxis ist jetzt sofort in die Augen fallend.

Daß das Minimum des Abbildungsmaßstabes nicht genau in die Mitte der Platte fällt, ist auch nicht weiter verwunderlich, wenn man bedenkt, wie verhältnismäßig kompliziert es ist, ein großes Konkavgitter für alle Wellenlängen und für alle Ordnungen justiert zu erhalten.

Zum Schluß seien nun noch in Tabelle 5 für 21 Fe-Linien in dem Gebiet von $\lambda = 4191$ bis $\lambda = 4315$ die Wellenlängen zusammengestellt und zwar unter „K“ die Kayserschen Werte, unter „G“ meine mit dem Plangitter erhaltenen Werte und unter „K_G“ die Werte, die ich aus den Kayserschen Spektrogrammen, nach Anbringung der aus den Messungen selbst abgeleiteten Korrektionen, bestimmt habe; sie sind aus den Messungen im Spektrum erster Ordnung und im Spektrum dritter Ordnung unter Annahme der Gewichte 1 und 3 gemittelt worden. Unter I. N. stehen die internationalen Normalen; D_1 gibt die Differenz G—K; D_2 die Differenz G—K_G.

Tabelle 5.

K	G	K_G	I. N.	D_1	D_2
I. A.					
4191,441	**,442**	**,440**	**,441**	+0,001	+0,002
4198,307	,304	,311		− 3	− 7
4199,099	,102	,102		+ 3	0
4202,030	,041	,032		+ 11	+ 9
4210,357	,361	,362		+ 4	− 1
4216,185	,188	,189		+ 3	− 1
4219,365	,368	,367		+ 3	+ 1
4222,220	,225	,227		+ 5	− 2
4227,440	,452	,446		+ 12	+ 6
4233,610	**,614**	**,617**	**,615**	+ 4	− 3
4247,437	,441	,443		+ 4	− 2
4250,129	,135	,134		+ 6	+ 1
4250,789	,798	,793		+ 9	+ 5
4254,334	,342	,336		+ 8	+ 6
4260,484	,491	,490		+ 7	+ 1
4267,828	,829	,828		+ 1	+ 1
4271,163	,167	,168		+ 4	− 1
4282,404	**,408**	**,408**	**,408**	+ 4	0
4294,124	,130	,129		+ 6	+ 1
4299,243	,247	,250		+ 4	− 3
4315,089	**,089**	**,089**	**,089**	0	0
				+0,099	+0,033
				−0,003	−0,020
			d. A.		±0,0025

Wie man sieht, zeigen die Kayserschen Messungen starke systematische Differenzen gegen meine Plangittermessungen; die

Summe der positiven Abweichungen beträgt + 0,099 A., die der negativen — 0,003 A. Das liegt zum großen Teil daran, daß auch die beiden Normalen 4233 und 4282 bei Kayser um 0,004 A. von den internationalen Werten verschieden sind.

Die Differenzen $D_2 = G—K_G$ dagegen zeigen dies Verhalten nicht: die Summe der positiven Abweichungen ist hier + 0,033 A., die der negativen — 0,020 A., die durchschnittliche Abweichung ± 0,0025 A. Der Überschuß an positiven Werten ist wohl nur zufällig, und hauptsächlich hervorgerufen durch die Linie 4202, die bei G, sei es durch Meßfehler, sei es durch andere Art der Abbildung beim Plangitter falsch ermittelt ist. Überhaupt sind wohl die größeren Werte D_2 durch Fehler der Werte G hervorgerufen, während die K_G, aus den Differenzen $K—K_G$ zu schließen, gut sind.

Das Resultat dieser Untersuchung ist daher folgendes:

Es ist bedenklich, bei Konkavgitterspektrogrammen, selbst innerhalb enger Intervalle, linear ohne Anbringung von Korrektionen zu interpolieren, da man nicht im voraus weiß, in welchem Bereich der Platte die Konstanz des Maßstabes ausreichend ist. Es ist daher zu empfehlen, mit Hilfe einer langen Meßschraube größere Strecken, etwa über 8—10 Normalen hinweg, einheitlich durchzumessen, da es nur dann möglich ist, Korrektionen zu ermitteln und eine einwandfreie Ausgleichung der Normalen selbst zu erhalten.

Anmerkungen.

1) Astrophysical Journal, **XXXII.** 217 ff. 1910 und Zeitschr. f. wiss. Phot. **IX.** 173 ff. 1911.
2) Kayser, Handbuch d. Spektroskopie **I.** 464 ff.
3) Physical Review **5.** 133. 1897.
4) Kayser, Handbuch d. Spektroskopie **I.** 466.

Hamburg, Physikalisches Staatslaboratorium,
August 1911.

(Eingegangen am 19. August 1911.)

Zur Theorie der Farbenempfindlichkeit II.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kopenhagen.)

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift[1]) eine Auffassung von dem Mechanismus bei den photochemischen Oxydations-Reduktionsvorgängen veröffentlicht. Gelegentliche Besprechungen dieser Frage mit verschiedenen Kollegen haben mir gezeigt, daß der eigentliche Sinn und der Umfang meiner Theorie nicht überall richtig aufgefaßt worden ist. Die betreffenden Mißverständnisse sind nun in einer eben erschienenen, sehr interessanten Abhandlung von F. Weigert[2]) so deutlich an den Tag getreten, daß mir dadurch ein willkommener Anlaß zur Richtigstellung gegeben worden ist.

Wie es aus meiner oben zitierten Abhandlung zur Genüge hervorgeht, ist es nicht meine Absicht gewesen, eine allgemeine Theorie der photochemischen Prozesse zu geben. Die ganze Abhandlung, mit Ausnahme der letzten Seite, handelt von photochemischen Oxydations-Reduktionsprozessen und nur von diesen. Was ich in meiner Theorie behaupte, ist, daß wenn ein photochemischer Vorgang ein Oxydations-Reduktionsprozeß ist, dann der oxydable Stoff der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil ist. Das ist aber nicht ganz dasselbe, als ob ich, wie Herr Weigert schreibt, „bei jeder katalytischen photochemischen Reaktion die Oxydation eines lichtempfindlichen Reduktionsmittels für den zuerst stattfindenden chemischen Vorgang" halte. Daß es eine ganze Menge von katalytischen, photochemischen Reaktionen gibt, welche keine Oxydations-Reduktionsprozesse sind, ist ja doch wohlbekannt. Von diesen Reaktionen sagt aber meine Theorie an sich gar nichts aus, also auch nicht von dem von Weigert gegen mich ins Feld geführten Fall der Spaltung des Phosgens (wenn sie wirklich kein Oxydations-Reduktionsvorgang ist, was erst untersucht werden muß; siehe weiter unten).

Dagegen habe ich auf der letzten Seite meiner Abhandlung die Frage berührt, daß sämtliche photochemische Prozesse vielleicht durch eine Abspaltung von Elektronen primär bewirkt werden. Das ist aber gar nicht meine Theorie; diese Auffassung ist vor mir

sehr oft diskutiert und zudem als detaillierte Theorie (von J. Stark) dargestellt worden. Meine Theorie der photochemischen Oxydations-Reduktionsvorgänge ist nur ein weiter ausgearbeiteter Spezialfall dieser allgemeinen Auffassung, beansprucht aber gar keine „Allgemeingültigkeit", die also auch nicht von Weigert „schlagend entkräftet" werden kann.

So viel über den Umfang meiner Theorie. Was nun den Inhalt betrifft, so scheint über die Bedeutung der Worte „Oxydation" und „Oxydationsprodukt" einige Unklarheit zu herrschen. In den dualistischen Zeiten von Berzelius konnte man noch mit vollem Rechte diese Worte als Synonyme für „Sauerstoffaufnahme" und „sauerstoffreicheres Produkt" benutzen. Als man nun aber nicht mehr von Sauerstoffsalzen spricht, trotzdem aber der Übergang von Ferrochlorid in Ferrichlorid als eine Oxydation bezeichnet, haben diese Werte bekanntlich andere Bedeutungen gewonnen. Das Ferriion darf man als ein Oxydationsprodukt des Ferroions, das Permanganation als ein Oxydationsprodukt des Manganations auffassen. Es handelt sich überall einfach um den Verlust eines oder mehrerer negativer Elektronen. Einen Stoff, der unter den gegebenen Bedingungen (Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte ausgenommen) leicht ein Elektron verliert, nennt man von jeher ein Reduktionsmittel.

Ich sehe nicht ein, weshalb man die genannten Bezeichnungen nur für den speziellen Fall der elektrolytischen Ionen reservieren sollte. Wenn ein Atom Rubidium ein Elektron abgibt und dadurch in das entsprechende Ion übergeht, so ist es prinzipiell ganz gleichgültig, ob dies durch Lösen in Wasser oder durch Belichten in Vakuum geschieht. In beiden Fällen entsteht ein Oxydationsprodukt des Metalls, nämlich das Rubidiumion.

In diesem Sinne, der aus der ganzen Entwicklung hervorgeht, habe ich in meiner Abhandlung über Oxydation und Oxydationsprodukte von Stoffen wie Chromsäure und Chlor gesprochen. Dies ist aber, wie ich gefunden habe, mehrfach mißverstanden worden. F. Weigert schreibt darüber: „So nimmt er auch bei der von mir untersuchten Zersetzung des Ozons durch sichtbares Licht bei Gegenwart von Chlor primär die Bildung einer Chlorsauerstoffverbindung an, die sekundär unter Spaltung in Chlor und Sauerstoff zerfällt." Davon steht aber in meiner Abhandlung kein Wort.

Zudem möchte ich das Phosgen im obigen Sinne ein Reduktionsmittel nennen, weil es durch Belichtung zersetzt wird, also

primär ein Elektron verlieren muß. Ob die danach stattfindende Spaltung ein Oxydations-Reduktionsvorgang ist oder nicht, hängt einzig und allein davon ab, ob das freiwerdende Elektron frei bleibt oder nicht. In letzterem Falle liegt die Sache ganz wie bei der Fehlingschen Lösung, indem das aus dem einen Teil des Molekels (wahrscheinlich dem Chlorrest) freiwerdende Elektron an den andern Teil des Molekels (also wahrscheinlich an den Kohlenoxydrest) angelagert wird. Durch diese Auffassung würde auch die merkwürdige Unabhängigkeit des Gleichgewichtes von der Belichtung, die Weigert[3]) gefunden hat, verständlich werden, indem es dann sowohl bei der Spaltung, wie bei der Bildung des Phosgens dasselbe Atom, das Chlor, wäre, das durch das Licht primär verändert wurde.

Zum Schluß einige Worte über die Beziehungen zwischen der Theorie von der primären Elektronenabscheidung und der geistreichen Theorie der Reaktionskerne, die von Weigert[4]) herrührt. Diese beiden Theorien schließen einander gar nicht aus; im Gegenteil, sie vervollständigen einander und sind sozusagen „in Serie“ zu stellen. Die Reaktionskerne sind einfach als die nächsten, sekundären Produkte aufzufassen, welche nach und infolge der Elektronenabspaltung entstehen. Wenn also z. B. Chlorknallgas belichtet wird, spielen sich die folgenden drei Vorgänge ab: 1. Das Chlor verliert durch die Einwirkung des Lichtes ein Elektron, wird also gespalten oder oxydiert. 2. Die Bruchstücke oder einige derselben lagern sich zu Reaktionskernen zusammen. 3. An diesen Reaktionskernen findet dann die chemische Reaktion statt, die direkt beobachtet wird. Der erste Teilvorgang läßt sich durch lichtelektrische Messungen, der zweite in vielen Fällen durch ultramikroskopische Beobachtungen untersuchen, und die ganze Auffassung hält sich somit innerhalb der Grenzen des experimentell kontrollierbaren.

Literatur.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 229. 1911.
2) Zeitschr. f. wiss. Phot. **10.** 1. 1911. Siehe die Fußnote auf S. 11.
3) Ann. d. Physik (4) **24.** 55. 1907.
4) Ann. d. Physik (4) **24.** 243. 1907.

Kopenhagen, August 1911.

(Eingegangen am 29. August 1911.)

Aufruf

zur Begründung eines Photographischen Archivs.

Die Redaktion der „Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie“ beabsichtigt die Einrichtung eines Photographischen Archivs von wissenschaftlichen Aufnahmen, dessen Sammlungen jedem Fachgenossen für Lehr- und Forschungszwecke zugänglich gemacht werden sollen. Wir glauben dadurch eine zweckmäßige Institution zu schaffen, da ohne Frage viele der täglich gewonnenen photographischen Dokumente ihre wissenschaftliche Aufgabe nicht in vollem Maße erfüllen können, weil sie oft an schwer zugänglicher Stelle veröffentlicht werden, wobei sie noch vielfach unter den Mängeln der Reproduktionsverfahren erheblich leiden, oder weil sie der hohen Kosten wegen häufig überhaupt keine graphische Wiedergabe finden können.

Das Archiv soll auch die Aufgabe erfüllen, wichtige Aufnahmen in Form einer dauerhaften Reproduktion der Nachwelt aufzubewahren, ein Ziel, das deshalb besonders wichtig erscheint, da nach dem Ableben des Forschers die Originalaufnahmen bzw. direkte Kopien oft verloren gehen. Daß die Sammlung auch noch in anderer Weise, z. B. durch Ausstellungen, nützlich wirken kann, soll nicht weiter ausgeführt werden.

Selbstverständlich werden die Rechte des Autors am Bilde unter allen Umständen gewahrt.

Unsere Sammlung soll sich zunächst vorwiegend auf die Gebiete der sämtlichen Naturwissenschaften und der Medizin, sowie auf methodisch interessante Aufnahmen juristischer, philologischer und historischer Natur erstrecken.

Wir richten an alle Fachgenossen die dringende Bitte, uns durch Zusendung von Diapositiven oder von Kopien (auf glänzendem Papier) unter Beifügung von Sonderabzügen resp. Literaturzitaten unterstützen zu wollen. Bevor ein Katalog gedruckt wird, werden wir an dieser Stelle die eingegangenen Aufnahmen registrieren.

Karl Schaum.

VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie.

Washington und New York,

am 4.—13. September 1912.

Anmeldungen von Vorträgen für die Sitzungen der Sektion IX „Photochemie“ nimmt der Vorsitzende der entsprechenden deutschen Fachgruppe, Professor Karl Schaum, Leipzig, Naunhoferstraße 22, entgegen.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Metzger & Wittig, Leipzig.

X. Band. Ausgegeben im November 1911. Heft 7.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit zwei Tafeln.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band. 1911. Heft 7.

Über selektive Absorption und Emission.

Von

Karl Schaum und Heinrich Wüstenfeld.[1])

Mit 23 Figuren in 2 Tafeln.

Wenn man bedenkt, daß das Kirchhoffsche Gesetz das Fundament eines der wichtigsten Gebiete der Physik bildet, so will es scheinen, als ob die Zahl der Untersuchungen zur exakten quantitativen Prüfung der Beziehung $E_\lambda = A_\lambda S_\lambda$ eine noch relativ kleine sei. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß man nur wenige für die verhältnismäßig bequeme optische Untersuchung geeignete Körper kannte und dementsprechend vorwiegend auf die viel schwierigeren bolometrischen bzw. thermoelektrischen Messungen angewiesen war, deren sich F. Paschen[2]), J. P. Bouman[3]), H. Rubens u. E. Aschkinass und H. Rosenthal[4]) zur quantitativen Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes bedienten. Von optischen Versuchen wären im wesentlichen nur die negativ ausgefallenen Studien G. B. Rizzos[5]) und die speziell die Polarisationsverhältnisse behandelnde Arbeit A. Pflügers[6]) zu nennen.

Es schien also nützlich, zunächst durch qualitative Prüfung geeignete Substanzen mit stark selektiver Emission im sichtbaren Gebiet ausfindig zu machen. Inwieweit diese Körper sich für quantitative Messungen verwerten lassen, hängt vornehmlich davon ab, ob sie Schichten von brauchbarer Oberflächenbeschaffenheit zu liefern imstande sind. Unsere Studie hatte noch ein weiteres Ziel: K. Schaum[7]) hat darauf hingewiesen, daß die Farbe der ersten, die Zapfen erregenden Glüherscheinung nicht unbedingt Rot sein müsse, daß vielmehr ein Stoff von geeignetem selektivem Absorptionsvermögen zuerst etwa grünglühend oder dergl. werden könne. Es ist uns auch in der Tat gelungen, derartige Stoffe ausfindig zu machen.

Ferner war es wünschenswert, die selektive Absorption der fraglichen Körper mit besonderer Berücksichtigung des noch sehr umstrittenen Temperatureinflusses unter- und oberhalb des Glühzustandes näher kennen zu lernen.

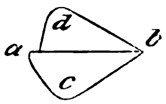
Die Untersuchungsmethoden.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, kam es uns vornehmlich darauf an, eine Übersicht über die spektrale Emission selektiv absorbierender Körper über ein großes Temperaturintervall hin zu bekommen und ihre Emission mit der eines (nahezu) schwarzen Körpers bequem vergleichen zu können. Da uns die Prüfung möglichst zahlreicher Stoffe wertvoll erschien, kam die quantitative spektrophotometrische Methode wie sie z. B. von E. L. Nichols und B. W. Snow[8]), von W. Nernst und E. Bose[9]) u. a. angewendet wurde, vorläufig nicht in Betracht. Auch das Orientierungsverfahren von F. Kurlbaum und Günther Schulze[10]), war uns zu zeitraubend, da es das selektive und das schwarze Spektrum immer nur bei einer bestimmten Temperatur auf einmal zu übersehen gestattet. Wir haben deshalb unter Anlehnung an den bekannten Bezoldschen Demonstrationsversuch über die Entwicklung des Spektrums mit der Temperatur[11]) folgendes Verfahren ausgearbeitet, welches eine vergleichende Übersicht über die spektrale Emission des zu untersuchenden Körpers vom Beginn des Glühens an bis zu hohen Temperaturen liefert.

Aus einem 0,03 mm dicken Platinblech wurde ein ungefahr 30 mm langer Streifen herausgeschnitten, der in der Mitte die Breite von 1 mm hatte, nach den beiden Enden zu sich aber allmählich gleichmäßig verbreiterte. Eine Seite dieses Blechstreifens wurde auf der einen Hälfte mit der zu untersuchenden Substanz, auf der andern Hälfte mit Eisenoxyd als Vergleichssubstanz, die dem schwarzen Körper nahe kommt, bestrichen, so daß beide Substanzen sich an der schmalsten Stelle des Streifens berührten. Das Auftragen der Substanzen geschieht am bequemsten und sichersten in der Weise, daß sie in destilliertem Wasser oder einer sonstigen geeigneten Flüssigkeit zu einem dünnflüssigen Schlamm zerrieben und dann mit einem kleinen Pinsel aufgestrichen werden. Durch vorsichtiges, langsames Erwärmen über einer Bunsenflamme wird das Wasser verdampft. Bei einiger Sorgfalt und Übung erhält man auf diese Weise sehr gleichmäßige Überzüge, die in den meisten Fällen auch gut haften bleiben.

Das so präparierte Blech wurde in senkrechter Richtung zwischen zwei Metallklemmen gespannt, von denen die untere frei herabhing und in einen Quecksilbernapf tauchte, damit beim Erhitzen der Streifen stets gespannt blieb. Das Erhitzen geschah elektrisch mittels einiger Akkumulatoren. In der Mitte erreichte der Platinstreifen infolge des kleineren Querschnittes und größeren Widerstandes die höchste Temperatur, nach den beiden Enden zu nahm sie allmählich ab („Glühgefälle-Streifen").

Okulare Beobachtung der Spektren. Mittels einer Linse wurde von dem glühenden Platinstreifen ein Bild auf den Spalt eines Spektroskopes entworfen. Wenn man ein solches Bild durch das Fernrohr des Spektroskopes betrachtet, so sieht man ähnlich wie bei dem v. Bezoldschen Versuche eine Erscheinung von etwa der Gestalt, wie die nachstehende Figur sie veranschaulicht.



Bei *a* ist das rote Ende des Spektrums, bei *b* das violette. Die Verbindungslinie von *a* und *b* entspricht der Stelle, an der Eisenoxyd und die zu untersuchende Substanz aneinander grenzen. Dies ist die schmalste Stelle des Platinstreifens mit der höchsten Temperatur.

Man kann wohl unbedenklich annehmen, daß hier an der Grenze beide Substanzen dieselbe Temperatur haben. Denn Temperaturdifferenzen müßten sofort durch Leitung ausgeglichen werden; ein Temperatursprung ist nicht anzunehmen. Wenn die zu untersuchende Substanz ein sehr geringes Wärmeemissionsvermögen hat, so wird sie infolgedessen auf eine höhere Temperatur gelangen als Eisenoxyd mit seinem großen Wärmeausstrahlungsvermögen. Der Temperaturausgleich an der Grenze bewirkt dann, daß dort die Temperatur des Eisenoxyds erhöht, sein Spektrum also nach beiden Seiten verbreitert wird, die Temperatur der zu untersuchenden Substanz aber erniedrigt, ihr Spektrum also verschmälert wird. Gewöhnlich haben jedoch an der schmalsten Stelle beide Emissionsspektra die größte Intensität und Ausdehnung.

Die Fläche *a b c* der Figur enthält das vom Eisenoxyd, die Fläche *a b d* das von der zu prüfenden Substanz bei verschiedenen Temperaturen ausgestrahlte Licht. Je mehr man sich von der Linie *a b* nach *c* oder *d* hin entfernt, um so schmaler und lichtschwächer

wird das Spektrum entsprechend der Abnahme der Temperatur, und zwar verkürzt es sich vom violetten Ende her schneller als vom roten. Die Spitzen *c* und *d* entsprechen den den physiologischen Schwellenwert zuerst übersteigenden Strahlen.

Die Untersuchungsmethode mit dem „Glühgefälle-Streifen" ist auch besonders gut dazu geeignet, um die Reflexionsspektra fester undurchsichtiger Körper bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen und dadurch einen Überblick über die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens solcher Körper von der Temperatur zu bekommen.[12])

Für die Beleuchtung der zu untersuchenden Substanzen verwendeten wir Auerlicht.

Über den Glühstrumpf wurde ein Messingzylinder gesetzt, der in der mittleren Höhe des Strumpfes ein seitliches Ansatzrohr von etwa 35 mm Durchmesser hatte. Auf dieses Ansatzrohr wurde eine Blechkappe mit einer 2 mm breiten und 20 mm langen Öffnung gesetzt. Diese von dem Glühstrumpf beleuchtete Öffnung wurde mittels einer Linse auf einen mit den Substanzen bestrichenen Platinstreifen von der oben beschriebenen Form projiziert, so daß beide Substanzen auf dem Platinblech hell beleuchtet waren. Die beleuchteten Substanzen wurden dann wieder mit einer Linse auf den Spalt des Spektrographen projiziert.

Photographische Untersuchung der Spektren. Um von subjektiven Täuschungen und Zufälligkeiten frei zu sein und um die Resultate in einfacher Weise festlegen zu können, wurden die Spektren, eventuell unter Auswechselung des Streifens, photographiert. Zu den Aufnahmen im sichtbaren Spektrum wurden meist Platten benutzt, die von Wratten & Wainwright in London-Croydon bezogen waren. Ihre Empfindlichkeit erstreckt sich durch das ganze sichtbare Spektrum hindurch; die vorhandenen Minima wurden bei der Beurteilung der Photogramme natürlich berücksichtigt. Für einige Aufnahmen wurden grünempfindliche Perutzplatten verwendet. Zur Orientierung im sichtbaren Spektrum wurden die Linien des Heliumspektrums benutzt, die durch das ganze Spektrum von oben nach unten mit hineinphotographiert wurden.

Um die Untersuchung der Emissionsspektra auch in das ultrarote Gebiet hinein ausdehnen zu können, bedienten wir uns der phosphorophotographischen Methode. Als phosphoreszierende Substanz wurde Sidotblende genommen. Der Schirm wurde etwa $^1/_2$ Minute am Tageslicht durch ein blaues Glas hindurch erregt, dann

die erforderliche Zeit dem zu untersuchenden Spektrum ausgesetzt und hierauf mit einer photographischen, gelbempfindlichen Platte von Perutz in München direkt in Berührung gebracht. Die Platte ergab dann ein Positiv des ultraroten Spektrums. Zur Orientierung dienten mir hier die Linien des Kaliumbogenspektrums. Die Wellenlängen dafür sind der Arbeit von A. Bergmann[15]) entnommen. Eine Bogenlampe wurde unmittelbar hinter dem Platinstreifen aufgehängt; die positive Kohle nach unten genommen; der Docht der Kohle ausgebohrt, und die Ausbohrung mit Kaliumchlorid vollgepreßt, aus dem zuvor durch Erhitzen das Wasser ausgetrieben war. Der Lichtbogen wurde dann auf den Spalt projiziert, der so weit abgeblendet war, daß nur Licht vom Flammenbogen in das Kollimatorrohr eindringen konnte, dagegen kein Licht von den Kohlen. Das Kaliumspektrum konnte hierbei in das zu untersuchende Spektrum nicht mit hineinphotographiert werden, weil einesteils die Bogenlampe sehr unruhig brannte, andernteils so scharfe Linien wie im sichtbaren Spektrum bei der direkten Photographie mit unserer Optik nicht zu erhalten sind, so daß das zu prüfende Spektrum zu sehr entstellt worden wäre. Es wurde daher das Vergleichsspektrum senkrecht darunter in das zweite Feld der Kassette aufgenommen.

Die scharfe Einstellung für ultrarote Strahlen geschah empirisch. Das Objektiv der Kamera war in einem Schneckengang beweglich. An diesem wurde für die Einstellung, bei der die Linien des Kaliumspektrums am schärfsten erhalten wurden, eine Marke angebracht.

Für die photographische Untersuchung der Reflexionsspektra wurden bei der oben (S. 216) beschriebenen Versuchsanordnung hintereinander bei gleicher Expositionszeit drei Aufnahmen gemacht:

1. Zuerst wurde das Reflexionsspektrum bei gewöhnlicher Temperatur photographiert.

2. Sodann wurde das Platinblech erhitzt, wobei infolge der geringeren Breite in der Mitte wieder die höchsten Temperaturen auftraten, während nach den Enden zu die Temperatur immer mehr sank. Gewöhnlich wurde die Mitte des Streifens bis zur Rotglut erhitzt und dann das Reflexionsspektrum photographiert.

3. Da das zweite Spektrum durch die Eigenstrahlung verstärkt war, wurde die Auerlampe ausgelöscht und das Emissionsspektrum allein photographiert, um eine Vorstellung von der Stärke desselben zu erhalten.

Auf diese Weise bekommt man über die Stellen selektiver Absorption einen genauen Überblick; besonders erhält man auch Kenntnisse von der Änderung des Absorptionsspektrums einer Substanz mit der Erhöhung der Temperatur.

Fehlerquellen. Ist der Überzug nicht gleichmäßig, sondern körnig, so geben die weniger heiß werdenden Körner Veranlassung zu staublinienartigen störenden Streifen. Ist der Überzug nicht völlig zusammenhängend, so mischt sich der zu untersuchenden Strahlung die Emission des Platins bei. Diese Störung tritt bei manchen Substanzen nach längerer Erhitzung auf, auch wenn der Überzug mit größter Sorgfalt hergestellt wurde; wahrscheinlich verliert er in diesen Fällen durch Zerstäubung die kontinuierliche Beschaffenheit. Einwandfreie Resultate kann man bei derartigen Substanzen nur mit ganz frischen Überzügen erhalten Bei okularer Beurteilung, auch noch beim Photographieren unter Verwendung einer möglichst lichtstarken Anordnung ist die Zerstäubung meist ohne sonderlichen Einfluß. Es leuchtet aber ein, daß sie z. B. bei spektrophotometrischen Messungen die Resultate erheblich fälschen muß; gewisse auffallende Beobachtungen von Nichols und Snow sowie von J. Hofmann (siehe unten S. 220 und 225) sind vielleicht auf derartige Störungen zurückzuführen.

Die Versuchsergebnisse.

I. Zinkoxyd.

Absorption. Die bei gewöhnlicher Temperatur weiße Farbe geht bei Temperatursteigerung in ein lebhaftes Gelb über. In Figur 1 zeigt *a* das Reflexionsspektrum des Zinkoxyds bei gewöhnlicher Temperatur, in dem alle Farben etwa gleich stark vertreten sind; *d* entspricht dem Reflexionsspektrum des Eisenoxyds. In *b* sieht man das Reflexionsspektrum des Zinkoxyds bei erhitztem, in der Mitte bereits glühenden Streifen. Der in *b* zugleich mit enthaltene Betrag der Eigenemission ist aus *c* zu entnehmen. *b* zeigt, daß bei der erhöhten Temperatur violettes Licht vom Zinkoxyd nicht mehr, blaues und grünes Licht in viel geringerem Maße als bei gewöhnlicher Temperatur reflektiert werden. Daß mit Temperaturzunahme das Reflexionsvermögen von Violett nach Rot hin allmählich abnimmt, geht besonders deutlich aus Figur 2 hervor, in der *a* das Reflexionsspektrum bei gewöhnlicher Temperatur, *b* dasselbe bei erhitztem, aber noch nicht gluhendem Streifen dar-

stellt. Durch die schräge Begrenzung an der rechten Seite von *b* kommt das bei Temperaturerhöhung von Violett nach Rot immer weiter fortschreitende Abnehmen des Reflexionsvermögens deutlich zum Ausdruck.

Die Farbe des Zinkoxyds würde schließlich in Rot übergehen, was wegen der dann bereits auftretenden Eigenstrahlung nicht erkannt werden kann. Der roten Farbe entspricht, wie wir gleich sehen werden, auch die Emission des Zinkoxyds.

Emission. Das sichtbare Emissionsspektrum ist durch Figur 3 charakterisiert. a entspricht dem Emissionsspektrum des Eisenoxyds, *b* demjenigen des Zinkoxyds. Hier kann man auch die oben erwähnte, auf geringerer Wärmeausstrahlung des Zinkoxyds beruhende Erscheinung beobachten, daß das Emissionsspektrum des Zinkoxyds nicht an der schmalsten Stelle des Platinstreifens seine größte Ausdehnung hat, sondern in einer kleinen Entfernung davon. In Figur 3 liegt diese Stelle etwa $^1/_4$ mm oberhalb der Grenze zwischen *a* und *b*. Dort ist das Spektrum des Zinkoxyds nach beiden Enden hin am weitesten ausgedehnt. Im übrigen fällt in der Figur 3 bei γ sofort ins Auge, daß das Zinkoxyd im roten Teile des Spektrums viel weniger emittiert als Eisenoxyd. Das Emissionsspektrum des letzteren reicht bei entsprechenden Temperaturen immer weiter nach dem roten Ende hinaus. An der Grenze ergibt sich ein Unterschied von etwa 30—40 $\mu\mu$. Eisenoxyd hat dort bis etwa 750 $\mu\mu$ auf die Platte eingewirkt. Die Wirkung des Zinkoxyds hört dagegen schon bei 710—720 $\mu\mu$ auf. Im kurzwelligen Teile des Spektrums ist die Strahlung des Zinkoxyds der des Eisenoxyds vollkommen gleich, ein Beweis dafür, daß das Fehlen roten Lichtes im Emmissionsspektrum des Zinkoxyds nicht durch niedrigere Temperatur dieser Substanz veranlaßt sein kann.

Wenn man mit dem Auge das erste Auftreten und allmähliche Anwachsen der Strahlung beobachtet, so nimmt man zuerst rotes Licht beim Eisenoxyd wahr. Wenn dies stärker geworden ist, zeigt auch Zinkoxyd ein schwaches rötliches Licht, welches bald in immer noch schwaches Grüngelb übergeht. Bei immer weiterem Anwachsen der Temperatur erhält man schließlich ein bläulichgrünes Weiß, das gegen das Weiß des Eisenoxyds ganz erheblich absticht.

Man kann die „Blaugrün-Glut“ des Zinkoxyds leicht demonstrieren, wenn man auf einem Platinblech einen Zinkoxydfleck neben Eisenoxyd mittels des Gebläses stark erhitzt.

Das ultrarote Emissionsspektrum bis ca. 1,5 μ zeigt Figur 4.

Im unteren Felde *u* befindet sich ein Vergleichsspektrum; *a* ist die gelbe Natriumlinie; bei *β* liegen die beiden starken Kaliumlinien von 766 und 770 $\mu\mu$; bei *γ* zwei etwa $^1/_2$ mm voneinander entfernte Kaliumlinien, die den Wellenlängen 1,167 und 1,241 μ entsprechen. In dem oberen Felde *o* entspricht *a* dem ultraroten Emissionsspektrum des Eisenoxyds, *b* demjenigen des Zinkoxyds. Die viel schwächere Einwirkung des Zinkoxyds fällt sofort ins Auge. Bis zu dem Minimum der Phosphoreszenzauslöschung bei 1,1 μ ist vom Zinkoxyd fast gar keine Wirkung zu sehen. Erst bei den langwelligeren auf die Sidotblende wirkenden Strahlen hat es bei sehr hohen Temperaturen Auslöschungen hervorgerufen, aber nicht in dem Maße wie Eisenoxyd von derselben Temperatur.

Die Emission des Zinkoxyds bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen haben bereits Nichols und Snow[8]) mit Hilfe eines Polarisationsspektralphotometers bestimmt. Als Vergleichssubstanz nehmen sie blankes Platin, dessen Strahlung bis zu 700° durch das ganze Spektrum hindurch geringer ist als die des Zinkoxyds, bei weiterer Temperatursteigerung aber immer mehr, besonders im kurzwelligen Spektralgebiete hinter ihr zurückbleibt.

Im Laufe ihrer Untersuchungen bemerkten sie, daß sich keine übereinstimmenden Resultate ergaben, sondern daß die Emission des Zinkoxyds mit der Zeit veränderlich sei. Bei genauer Beobachtung fanden sie, daß dieselbe abnehme, und zwar im Rot weniger schnell als im Blau, ferner um so stärker, je höher die Temperatur sei. Sie schreiben darüber: „We think it evident from these experiments that in zinc oxide one has to do with a material which, in addition to the ordinary incandescence due to temperature is highly luminescent above 880°. The phenomenon is of the class, which Becquerel and other of the earlier students of the subject have discribed as „phosphorescence by heat".

Um dieses Abklingen der Strahlung des Zinkoxyds kennen zu lernen, photographierten wir dreimal hintereinander das Spektrum des gleichen mit Zinkoxyd und Eisenoxyd frisch überstrichenen, glühenden Streifens. Alle drei Male war die Expositionszeit genau 4 Minuten. Zwischen den einzelnen Belichtungen ließen wir jedesmal 10 Minuten verstreichen, während der Streifen beständig weiter glühte. Alle drei Aufnahmen wurden auf derselben Platte gemacht, so daß die Entwickelung bei allen dieselbe war. Es ergab sich allerdings, daß die Strahlung teilweise abgenommen hatte während des Glühens, wahrscheinlich aber nur aus dem Grunde, weil bei den

hohen Temperaturen Zinkoxyd zerstäubt und äußerst kleine Partien des Platins frei geworden waren. Besonders stark war die Abnahme im Blau; im Rot aber zeigte sich schließlich sogar eine Zunahme. Dies beruhte offenbar darauf, daß die Emission des Zinkoxyds durch die des stellenweise entblößten Platins verunreinigt, im Rot etwas verstärkt, im Blau dagegen abgeschwächt war. Die noch zu besprechende dauernde Farbänderung des Zinkoxyds kann mit der hier beschriebenen Erscheinung nicht im Zusammenhang stehen. Ähnliche Beobachtungen machten wir auch an Ceroxyd.

Als Eigentümlichkeit des Zinkoxyds sei noch erwähnt, daß es nach anhaltendem starken Glühen eine gelbe Farbe beibehält und beim Erkalten nicht wieder weiß wird, wie es sonst der Fall ist. Die Ursache dieser dauernden Änderung haben wir noch nicht näher untersucht.

2. Uranoxyd.

Absorption. Die Untersuchung von Uranoxyd war insofern besonders interessant, als in seinem Reflexionsspektrum Figur 5a zwei Absorptionsstreifen deutlich hervortreten. Ein scharfer Streifen, der in der Figur mit α bezeichnet ist, liegt zwischen 545 und 535 $\mu\mu$, ein weniger deutlicher, der mit β bezeichnet ist, zwischen 530 und 518 $\mu\mu$. Uranoxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur orangefarbig. Es absorbiert die kurzwelligen Lichtstrahlen, und zwar beginnt die Absorption in der Umgebung der beiden erwähnten Streifen. Mit steigender Temperatur findet, wie man sieht, auch hier Fortschreiten der Absorption nach Rot hin statt; denn aus dem Reflexionsspektrum *b* bei erhöhter Temperatur ist, wenn man es mit *a* vergleicht und sich die aus *c* zu entnehmende Eigenstrahlung fortdenkt, zu ersehen, daß nur noch langwellige, besonders rote Lichtstrahlen reflektiert werden. Mit dem Auge bemerkt man bei dieser Substanz einen Farbenübergang von Orange in Hellrot kurz vor Auftreten der sichtbaren Eigenstrahlung.

Die Absorptionsbänder, die in *a* zu sehen sind, werden bei höheren Temperaturen undeutlich und verschwinden schließlich ganz; in *b* sind sie nicht mehr vorhanden, was hier dadurch erklärt werden könnte, daß auch in ihrer Umgebung das Absorptionsvermögen immer größer wird.

Emission. Da beim Auftreten der Eigenstrahlung noch starkes Reflexionsvermögen im Rot vorhanden ist, so ist dort auch die Emission des Uranoxyds gering. In Figur 6 entspricht *a* dem

Eisenoxyd, *b* dem Uranoxyd. Auch hier ist das Emissionsspektrum des Eisenoxyds bei entsprechenden Temperaturen immer weiter nach dem roten Ende hin ausgedehnt; an der Grenzlinie reicht es bis 720 $\mu\mu$, während das des Uranoxyds sich dort nur bis etwa 710 $\mu\mu$ erstreckt. Die Temperatur konnte beim Uranoxyd nicht so weit wie beim Zinkoxyd gesteigert werden, da bei Temperaturen oberhalb der Gelbglut das Uranoxyd vom Platin abblättert. Bei den höchsten zulässigen Temperaturen neigt die Farbe des unzerlegten Eigenlichtes dieser Substanz dem Grüngelb zu. Bis ins Ultrarot hinein ließ sich hier die Emission nicht verfolgen, da hierzu größere Strahlungsintensität erforderlich ist.

3. Thoroxyd.

Absorption. In Figur 7 ist *a* das durch ganze sichtbare Gebiet sich erstreckende Reflektionsspektrum bei gewöhnlicher Temperatur. Charakteristisch ist, daß das Thoroxyd seine weiße Farbe bei Temperaturerhöhung hartnäckig beibehält. In *b* sehen wir oben, wo noch keine Eigenemission vorhanden ist, daß bei erhöhter Temperatur das Reflexionsvermögen nicht geringer geworden ist als in *a*, daß also das Absorptionsvermögen nicht zugenommen hat. Dies ist zu beachten, da die Auermasse, die zu 98 $^0/_0$ aus Thoroxyd besteht und ebenfalls rein weiße Farbe hat, eine starke Zunahme der Absorption zeigt (siehe unten). Ein Schwarzwerden des Thoroxyds läßt sich also vor dem Auftreten der Eigenstrahlung nicht bemerken.

Emission. Dem entspricht auch seine Emission, Figur 7*c*. Sie ist durch das ganze sichtbare Spektrum hindurch sehr gering, viel schwächer als die des Eisenoxyds, Figur 7*d* von gleicher Temperatur. Dies läßt sich an der Grenze zwischen *c* und *d* erkennen, wo beide Substanzen gleiche Temperatur haben. Infolge geringerer Wärmeausstrahlung nimmt auch Thoroxyd eine höhere Temperatur an. Bei hohen Temperaturen hat die Farbe des ausgestrahlten Lichtes einen Stich ins Blaue. Dies deutet darauf hin, daß die Emission langwelligen Lichtes etwas mehr zurückbleibt, was auch aus der Photographie hervorgeht. Man muß also auch hier annehmen, daß bei sehr hohen Temperaturen ein Schwarzwerden der Substanz im kurzwelligen Spektralgebiete eintritt.

Im Ultrarot ist bis zu hohen Temperaturen die Strahlung sehr gering. Bei der Betrachtung der Figur 8, wo *a* der ultraroten Emission des Eisenoxyds, *b* derjenigen des Thoroxyds entspricht, ist wieder zu berücksichtigen, daß Thoroxyd infolge seiner geringen

Wärmestrahlung eine viel höhere Temperatur annimmt, als Eisenoxyd. Es ist daher zu bedenken, daß in einiger Entfernung von der Grenze, wo die Strahlung des Thoroxyds immerhin etwas größer ist, eine beträchtlich höhere Temperatur geherrscht hat, als an der Grenze selbst, wo der Unterschied zwischen der ultraroten Strahlung des Eisenoxyds und des Thoroxyds bei derselben Temperatur ganz beträchtlich ist.

4. Ceroxyd.

Absorption. Ceroxyd hat besonders im kurzwelligen Spektralgebiete ein sehr geringes Reflexionsvermögen. Etwas größer, aber immerhin noch schwach, ist es für längere Lichtwellen. In Figur 9 gibt *a* das Reflexionsspektrum von Ceroxyd bei gewöhnlicher Temperatur wieder. Die mattgelbliche Farbe der Substanz geht beim Erhitzen in lebhafteres Gelb über. Aus dem Reflexionsspektrum *b* bei erhöhter Temperatur, von dem die Eigenstrahlung, deren Betrag durch *c* angegeben wird, zu subtrahieren ist, geht hervor, daß diese Farbänderung darauf beruht, daß die grünen und blauen Lichtstrahlen, die in *a* noch wirksam waren, nicht mehr reflektiert werden. Die Absorption schreitet auch bei dieser Substanz mit Erhöhung der Temperatur von kürzeren zu längeren Lichtwellen fort.

Emission. Entsprechend seinem größeren Absorptionsvermögen für sichtbare Strahlung hat Ceroxyd auch ein viel größeres Lichtemissionsvermögen als Thoroxyd. In Figur 10 stellt *a* das Emissionsspektrum von Eisenoxyd, *b* das von Ceroxyd dar. Beide Emissionsspektra sind durchweg einander gleich. Nur im äußersten Rot strahlt Ceroxyd, entsprechend seiner gelben Farbe (die sich schließlich in Rot umwandeln wird) etwas schwächer. Daher macht das unzerlegte Licht auf das Auge ebenfalls einen etwas farbigen Eindruck; es ist auch bei höheren Temperaturen noch dem Grün zugeneigt.

Die ultrarote Strahlung ist beim Ceroxyd sehr gering. In Figur 11 entspricht *a* der ultraroten Emission des Eisenoxyds, die beträchtlich stärker ist, als die in *b* dargestellte des Ceroxyds.

Verhalten des Ceroxyds in der Bunsenflamme. Ch. Féry[1]) hat die höchst auffällige Beobachtung gemacht, daß die Gesamtstrahlung des Ceroxyds bei gleicher Temperatur in dem Oxydationsraum kleiner ist, als in dem Reduktionskegel, daß aber für die Lichtstrahlung das umgekehrte gilt. Féry zieht Betrachtungen über die von Killing, Bunte, Luggin u. a. nachgewiesene und

viel diskutierte katalytische Wirkung der Oxyde zur Erklärung des Phänomens heran. Wenn auch durch die älteren, oben zitierten Arbeiten sowie durch unsere unten beschriebenen Versuche bewiesen ist, daß die Emission des Auerstrumpfes mit der etwaigen katalytischen Beschleunigung der Verbrennung nichts zu tun hat, so wäre doch noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß beim reinen Ceroxyd die Verhältnisse anders liegen. Allerdings sollte nach den Berechnungen von F. Haber[15]) die Katalyse kaum etwas zur Erhöhung der Temperatur des Oxyds beitragen können. Es handelt sich wohl um recht komplizierte Verhältnisse (vielleicht um chemische Veränderungen des Ceroxyds), wie auch folgender von uns angestellter Versuch erkennen läßt.

Quer durch den unteren Teil der Bunsenflamme wurde ein Platinstreifen gespannt. Ein wenig darüber (oder darunter) befand sich in derselben Ebene ein gleicher, mit Ceroxyd bestrichener Streifen. Den Anblick, den beide dann bieten, zeigt Figur 12. Der freie Platinstreifen *a* ist in der Reduktionsflamme ganz dunkel. Dagegen hat das auf dem Streifen *b* sich befindende Ceroxyd in ihr seine größte Leuchtkraft. Im Mantel der Flamme leuchtet es schwächer als Platin. Es kommt dort nicht über die Rotglut hinaus. Nach einem Versuche von Féry hat das Ceroxyd in der Reduktionsflamme auch eine höhere Temperatur als im Mantel.

Wir haben es hier offenbar mit zwei unerklärten Erscheinungen zu tun. Einmal damit, daß in dem Mantel der Flamme die Temperatur des Ceroxyds herabgesetzt wird, ferner damit, daß in der Reduktionsflamme die Temperatur desselben erhöht wird. Denn bei der unter gewöhnlichen Umständen geringen Wärmestrahlung dieser Substanz und ihrem an sich großen Lichtstrahlungsvermögen wäre in dem Mantel der Flamme auch eine größere Leuchtkraft zu erwarten. Nur im äußersten Rande der Flamme strahlt das Oxyd wieder stärker.

5. Auermasse.

Die Auerstrumpfmasse wurde aus verbrauchten, zerfallenen Glühstrümpfen gewonnen. Aus den Strumpfskeletten wurden nur ganz reine Teile (ohne Firmenaufdruck) ausgesucht.

Absorption. Die rein weiße Farbe der Auermasse geht schon vor dem Auftreten der Lichtstrahlung in Gelb über.

In Figur 13 zeigt *a* das Reflexionsspektrum der Auermasse bei gewöhnlicher Temperatur; es erstreckt sich durch das ganze sicht-

bare Spektrum hindurch; *b* stellt das Reflexionsspektrum bei höherer Temperatur dar. Wenn man sich hier die Eigenstrahlung, die in *c* noch einmal dargestellt wird, fortdenkt, so sieht man, daß kurzwelliges Licht nicht mehr reflektiert wird. Wir haben hier wieder die Erscheinung, daß das Absorptionsvermögen bei Temperatursteigerung sich von kürzeren Wellen auf längere ausdehnt. Die Auermasse nähert sich bei Temperatursteigerung für Strahlen des sichtbaren Spektrums in bezug auf ihr Absorptionsvermögen also dem schwarzen Körper, muß ihm demnach auch in der Emission der sichtbaren Lichtstrahlen immer näher kommen.

Emission. Bei der Temperatur des in der Bunsenflamme erhitzten Glühstrumpfes ist die Schwarzheit noch nicht gleichmäßig über das ganze Spektrum hin eingetreten. Die noch vorhandene selektive Reflexion für langwellige Strahlen erklärt die grünliche Farbe des Auerlichtes. In Figur 14 ist *a* das Emissionsspektrum des Eisenoxyds, *b* dasjenige der Auermasse. Bei der Aufnahme wurde die Stromstärke so reguliert, daß der Platinstreifen an seiner heißesten Stelle bis nahe an den Schmelzpunkt 1775° erhitzt war. H. Rubens[16]) gibt die Temperatur des Auerstrumpfes zu 1527° C an. Von anderen wird sie allerdings höher angenommen. Nach der Schätzung von Rubens würde das Platinblech sicher die Temperatur des Auerstrumpfes erreicht haben, da diese noch etwa 250° niedriger läge als der Schmelzpunkt des Platins. Die Strahlung der Auermasse an der heißesten Stelle war der des Glühstrumpfes vollkommen ähnlich. Hierbei kann keine katalytische Wirkung des Ceroxyds in Betracht kommen, und dieser Versuch zeigt in Übereinstimmung mit den Befunden von Le Chatelier und O. Boudouard, W. Nernst und E. Bose etc. und im Gegensatz zu den Versuchen J. Hofmanns, daß man die Auerstrumpfmasse nur auf irgend eine Weise auf die erforderliche hohe Temperatur zu bringen braucht, damit sie in ihrem charakteristischen hellen Lichte erstrahlt.

Die Armut der strahlenden Auermasse an rotem Licht zeigt sich in Figur 14 besonders wieder an der Grenzlinie zwischen Eisenoxyd und Auermasse. Das Emissionsspektrum des Eisenoxyds ist dort etwa 20—30 $\mu\mu$ weiter nach Rot hinausgeschoben, etwa bis 740 $\mu\mu$. Sehr deutlich zeigt sich auch hier die schon beim Zinkoxyd beobachtete Erscheinung, die darauf hindeutet, daß die Wärmestrahlung der Auermasse sehr gering sein muß. Die höchste Temperatur wird auch bei dieser Substanz nicht unmittelbar an der schmalsten Stelle des Platinbleches erreicht, sondern etwas oberhalb

derselben, wo die Wärme nicht mehr durch Leitung an das niedriger temperierte Eisenoxyd abgegeben wird. Die Auermasse gelangt unter sonst gleichen Bedingungen auf höhere Temperatur als Eisenoxyd, weil ihre Strahlung im Ultrarot äußerst gering ist. Dies ist die Grundbedingung für die Ökonomie des Auerlichtes, die durch die Arbeiten von Rubens experimentell quantitativ bewiesen wurde.

Auch phosphorophotographisch konnten wir dies für das ultrarote Gebiet bestätigen. In Figur 15 entspricht *a* der ultraroten Strahlung des Eisenoxyds, *b* derjenigen der Auermasse.

6. Neodymoxyd und Erbiumoxyd.

Wir fanden, daß nach starkem Glühen, etwa bis zur Gelbglut, das Neodymoxyd ein anderes Reflexionsspektrum annahm und beibehielt. Seine Farbe ging dabei von Schwarzviolett in Grau über.

Bei der chemischen Untersuchung von Neodymoxyd glaubt A. Waegner [17]) ein Oxyd gefunden zu haben, dem er die Formel Nd_4O_7 zuschreibt gegenüber dem Oxyd Nd_2O_3. Für beide gibt er die Lage der Absorptionslinien für das Spektralgebiet an, in dem sie die größte Verschiedenheit zeigen.

H. Becquerel [18]) gibt verschiedene Spektra für das Oxyd an, welches durch Fällung mit Ammoniak aus dem Subnitrat gewonnen ist, aber einmal bei 100°, das andere Mal durch Erhitzen in Wasserstoff getrocknet wurde.

Unsere Versuchsanordnung bot unvergleichlich günstig die Gelegenheit, die Abhängigkeit der Beschaffenheit des Spektrums von dem Grad der vorhergegangenen Erhitzung festzustellen. In diesem Falle wurde nicht das prismatische, sondern das durch ein Reflexionsgitter erzeugte Spektrum benutzt, um größere Dispersion im Rot zu bekommen. (Kleiner Plangitterapparat von Steinheil; Exposition: 3—4 Stunden.) In Figur 16 entspricht der oberste Teil dem Reflexionsspektrum des nicht geglühten, der unterste demjenigen des bis zur Gelbglut erhitzt gewesenen Oxyds.

In der Tabelle 1 sind die Wellenlängen der einzelnen Absorptionslinien nach unseren Messungen, nach Bestimmungen von H. Becquerel sowie nach den Untersuchungen von A. Waegner an Nd_2O_3 bzw. Nd_4O_7 nebeneinander gestellt.

Wie man sieht, weichen die Spektren der sechs Präparate erheblich voneinander ab; ob die Differenzen auf verschiedenen Oxydationszuständen, auf Verunreinigungen oder auf anderen Ursachen beruhen, kann erst nach eingehenderen Versuchen entschieden

Tabelle 1. Reflexionsspektrum des Neodymoxyds.

Schaum-Wüstenfeld Neodymoxyd		H. Becquerel		A. Waegner	
nicht geglüht	stark geglüht	bei 100° getrocknet	in H_2 erhitzt	Nd_2O_3	Nd_4O_7
?	644	644,2	—	—	—
?	642	642,5	—	—	—
?	639	—	—	639,1	—
?	634	634,5	—	—	—
?	632	632,0	—	632,6	—
629	629	629,5	—	629,1	—
626	—	626,8	—	—	—
—	—	—	—	(623,0)	**623**
618	**618**	—	—	**618,7**	616,5
614	**614**	—	613,0	**614,4**	—
609	**609**	—	609,0	**609,4**	(609,4)
606	606	606,0	**605,0**	606,7	—
—	605	—	—	—	—
—	603	—	602,0	—	—
601	—	—	—	**601,0**	601,8
—	**600**	—	600,4	—	—
—	**596**	596,3	596,7	**596,4**	**596,3**
595,5	—	—	595,9	—	—
—	590	590,5	—	590,3	**591,6**
589	589	—	—	—	—
587	587	—	587,2	587,7	—
—	—	—	584,1	583,8	—
581	581	—	581,7	(581,3)	582,2 } **581,3** }
579	—	579,2	—	—	**578,9**
576	—	**575,6**	—	—	(574,9)
—	551				
—	548				
—	545				
541—42	541 }				
—	539 }				
538	538				
537	—				
536	536				
532	532				
520 }	520 }				
519 }	519 }				
517 }	517 }				
516 }	516 }				
?	480				
?	476				
?	473				
440	440				
438	**438**				

werden. Besonders bemerkenswert für die Auffassung der Verschiedenheit im spektralen Verhalten zwischen kaltem und geglühtem Oxyd scheint uns die Tatsache, daß die Verschiebung der Linien 601 und 595,5 nach 600 bzw. 596 nicht sprungweise, son-

dern allmählich erfolgt, was die Photogramme ohne weiteres erkennen lassen, aber außerdem noch von uns durch besondere Messungen festgestellt wurde.

Auch Erbiumoxyd zeigte beim Glühen eine dauernde Änderung der Farbe, die von Hellgelblich in Grau überging. Aber eine Änderung der Absorptionslinien war dabei nicht festzustellen. Die Linien im kurzwelligen Spektralgebiete von 472 $\mu\mu$ an konnten bei Benutzung des Gitterapparates trotz vierstündiger Belichtungszeit nicht auf die Platte gebracht werden. Sie sind Photographien des prismatischen Spektrums entnommen. Die Wellenlängen, die durch Ausmessen der Platten für Erbiumoxyd erhalten wurden, finden sich in der Tabelle 2. Hinzugefügt sind die inzwischen von K. A. Hofmann und G. Bugge [19]) ermittelten Wellenlängen. Die Linien sind zum größten Teil äußerst schwach.

Emission. Bei der Prüfung der qualitativen Seite des Kirchhoffschen Satzes an diesen, ohne Frage außerordentlich geeigneten Substanzen ist fast immer der Fehler gemacht worden, daß man das Reflexionsspektrum des kalten Oxydes mit dem Emissionsspektrum verglich, ohne Gewißheit zu haben, daß die Beschaffenheit des Absorptionsspektrums von der Temperatur unab-

Tabelle 2. Reflexionsspektrum des Erbiumoxyds.

Schaum und Wüstenfeld	Hofmann-Bugge	Schaum und Wüstenfeld	Hofmann-Bugge
685	—	—	563,8
683	683,9	—	561,6
679	680,0	—	559,5
678	676,3	540	540,4
673	672,4	—	538,9
671	—	537	537,4
669	668,6	535	535,7
665	665,0	533	532,8
662	661,7	—	529,8
658	658,4	528	528,2
—	656,0	526	526,8
653	654,2	525	525,4
—	652,4	524	523,9
—	652,2	**522**	522,4
—	650,1	520	520,6
648	648,1	519	519,6
642	—	—	491,5
		—	489,5
		472	—
		467	—
		—	462,5
		460 }	—
		459 }	—
		448—446	446,5

hängig ist. Unsere Methode gibt Auskunft darüber, was für allmähliche Veränderungen im Absorptionsspektrum der Oxyde mit Temperatursteigerung vor sich gehen, und läßt erkennen, daß den Emissionsbändern, die beim Glühen auftreten, Absorptionsstreifen entsprechen, wie schon J. A. Anderson[20]) fand.

Die Figuren 17 und 18 enthalten die Reflexionsspektra von Neodymoxyd und Erbiumoxyd bei höheren Temperaturen und zeigen, daß die Absorptionslinien bei Temperaturerhöhung immer undeutlicher und verschwommener werden, daß sie ineinander fließen, wenn sie nahe zusammenliegen, und daß sie teilweise, besonders die schwächeren und vereinzelt liegenden, sich gegen ihre Umgebung schließlich gar nicht mehr abheben. Dies wird wohl dadurch bedingt, daß in ihrer Umgebung das Absorptionsvermögen bei Temperatursteigerung stärker zunimmt, als an den Stellen der Absorptionsstreifen selber.

Dieser Erscheinung, daß bis zu Temperaturen, bei denen Eigenlicht auftreten kann, die meisten Absorptionsstreifen ganz undeutlich geworden sind, nur einige sich noch erhalten haben und ineinander geflossen sind, wie beim Erbiumoxyd die Linien von 540—533 $\mu\mu$ und von 528—519 $\mu\mu$, entspricht auch das Emissionsspektrum.

Wie bei allen andern festen Körpern tritt auch bei diesen Oxyden ein kontinuierliches Spektrum auf. An den Stellen aber, wo sich Absorptionsstreifen befanden, die beim Beginn des Glühens noch aus ihrer Umgebung hervortraten, sind auch jetzt aus ihrer Umgebung hervortretende hellere Emissionsbanden vorhanden. Diese Emissionsbanden sind auf den Photographien 17c und 18c nur schwer zu erkennen; deutlich sind sie bei Beobachtung des Negativs mit einer Lupe zu sehen. Daß sie genau an solchen Stellen liegen, an denen bei Eintritt des Glühens noch Absorptionsstreifen vorhanden sind, konnten wir durch Beobachtung mit dem Fernrohr des Spektroskopes feststellen. Infolge des Temperaturgefälles auf dem Platinblech ragen nämlich die Emissionsbanden als Spitzen oben aus dem kontinuierlichen Spektrum heraus in der durch die nachstehende Figur angedeuteten Weise:



Wenn dann das Oxyd zugleich mit Auerlicht beleuchtet wurde, so ließ sich genau erkennen, wie die Emissionsstreifen gerade in die Absorptionsstreifen des Reflexionsspektrums hineinragten, die an den kälteren Partien des Oxydes noch hervortraten.

Diese Methode scheint uns zur qualitativen Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes sowie zur Demonstration des Parallelismus von Absorption und Emission ganz besonders geeignet.

7. Thénards Blau.

Reflexion. Thénards Blau, ein Kobalt-Aluminiumoxyd, zeigt im reflektierten Lichte drei charakteristische Absorptionsstreifen, wie man auch am Kobaltglase drei derartige Streifen beobachten kann. Um beide Spektren nebeneinander zu haben, bestrichen wir einen Platinstreifen zur Hälfte mit Thénards Blau; die andere Hälfte blieb frei, so daß sie metallisch reflektierte. Dann wurde der ganze Streifen beleuchtet. Vor diejenige Spalthälfte des Spektroskopes, auf die die blanke Hälfte des Platins projiziert wurde, wurde ein Kobaltglas gestellt. Auf diese Weise kamen das Reflexionsspektrum von Thénards Blau und das Absorptionsspektrum des Kobaltglases unmittelbar senkrecht übereinander zu liegen, so daß ihre Verschiedenheiten sehr leicht zu erkennen waren.

Die Lage der Streifen läßt sich nicht leicht genau angeben, da sie nicht scharf begrenzt sind. Für Kobaltglas sind sie daher auch von verschiedenen Beobachtern verschieden angegeben worden.[21]) Der erste Streifen im Kobaltglase hat die rote Heliumlinie 688 $\mu\mu$ in der Mitte, der zweite die gelbe Heliumlinie 587 $\mu\mu$, der dritte erstreckt sich von 550—490 $\mu\mu$. Im Thénards Blau erscheinen die Streifen gegenüber denen im Kobaltglase näher zusammengerückt. Der erste Streifen im Rot ist ein ziemliches Stück nach Blau hin verschoben, der zweite im Gelb etwas weniger. An dem dritten Streifen im Grüngelb läßt sich eine Verschiebung nach dem Blau hin nicht mehr bemerken; vielmehr ist er vom blauen Ende her erheblich verschmälert gegenüber dem Absorptionsstreifen im Kobaltglase. Er erstreckt sich noch bis etwa 540 $\mu\mu$ und hat ungefähr die Breite der andern beiden Streifen angenommen.

In der Figur 19 erschweren die Empfindlichkeitsminima der Platte das Erkennen dieser Erscheinungen. Das Absorptionsspektrum des Kobaltglases ist mit *d* bezeichnet. *a* enthält das Reflexionsspektrum von Thénards Blau bei gewöhnlicher Temperatur. Daß beide Spektra, *a* und *d*, voneinander verschieden sind, fällt sofort ins Auge. Auch die viel größere Ausdehnung des Absorptionsstreifens im Grüngelb beim Kobaltglase gegenüber dem entsprechenden Streifen im Thénards Blau ist leicht zu erkennen.

Gegen das wirkliche Vorhandensein einer Verschiebung der beiden ersten Streifen nach Blau hin könnte vielleicht ein Einwand erhoben werden. R. W. Wood[22]) bemerkt nämlich, daß das Reflexionsspektrum vom Absorptionsspektrum verschieden sein müsse, da der Brechungsindex, welcher für die Reflexion von Einfluß ist, an der dem Rot zugekehrten Seite der Absorptionsstreifen größer ist als an der dem Violett zugekehrten, wodurch die Erscheinung der anomalen Dispersion bewirkt wird. Das reflektierte Licht müßte also an langwelligen Strahlen reicher sein als an kurzwelligen. Der Umstand aber, daß die verschiedenen Streifen verschieden weit verschoben sind, läßt hier eine solche Erklärung nicht zu. Hier hat man es jedenfalls mit verschiedener Lage der Absorptionsstreifen bei beiden Substanzen zu tun, einer ähnlichen Erscheinung, wie sie von L. Haitinger[23]) an Emissionsspektren gefunden wurde.

Wenn der Platinstreifen mit dem Thénards Blau erhitzt wurde, zeigte sich bei dieser Substanz eine Zunahme der Absorption, die im äußersten Rot anfing und, je höher die Temperatur stieg, desto weiter sich ausdehnte, bis der erste, bereits bei gewöhnlicher Temperatur vorhandene Absorptionsstreifen im Rot erreicht war. Dies Fortschreiten der Absorption vom äußersten sichtbaren Rot bis zu dem ersten Absorptionsstreifen hin ließ sich durch das Fernrohr sehr gut beobachten in dem Augenblick, in dem der das Platinblech erhitzende elektrische Strom geschlossen wurde. In Figur 20 stellen *b* und *c* Reflexionsspektra von Thénards Blau bei höheren Temperaturen dar. Beim Vergleichen von *b* und *c* mit *a* ist zu sehen, daß bei erhöhter Temperatur das äußerste Rot aus dem Reflexionsspektrum verschwunden ist. In *a* ist das Reflexionsspektrum nach links hin über die rote Heliumlinie hinaus ausgedehnt. In *b* und *c* reicht es dagegen nicht mehr bis zu dieser Linie hin, sondern man sieht dort zur rechten Seite derselben einen schwarzen Streifen, der in *a* noch nicht vorhanden ist.

Die Absorptionsstreifen werden in der Hitze außerdem verwaschen und undeutlich. Schließlich treten sie gar nicht mehr aus ihrer Umgebung hervor. Besonders deutlich ist dies an dem Streifen im Grüngelb zu sehen, in dessen Umgebung das Reflexionsvermögen etwas abgenommen hat.

Das Reflexionsspektrum von Thénards Blau bei gewöhnlicher Temperatur zeigt noch einmal Figur 20 neben demjenigen von Eisenoxyd *d*. Dieselbe Photographie enthält in *b* das Reflektionsspektrum bei höheren Temperaturen, das schon durch Eigenstrahlung

verstärkt ist. Im ganzen blauen und violetten Spektralgebiete ist von einer Abnahme des Reflexionsvermögens, also von einer Zunahme der Absorption, nichts wahrzunehmen.

Emission. Damit hängt auch das geringe Emissionsvermögen dieser Substanz für kurzwelliges Licht zusammen. Das Emissionsspektrum von Thénards Blau sehen wir in Figur 20 neben dem des Eisenoxyds in *e*. Wenn man diese beiden Spektra im Blau und Violett vergleicht, so sieht man, daß Eisenoxyd dort stärker emittiert als Thénards Blau. Bis zu sehr hohen Temperaturen behält das von ihm ausgestrahlte Licht einen rötlichen Ton bei, während das von Eisenoxyd ausgestrahlte Licht bei denselben Temperaturen schon weiß ist. Man kann dies sehr schön sehen, wenn man beide Substanzen auf einem etwa 3 mm breiten Platinstreifen nebeneinander zum Glühen bringt.

Im Anschluß an die Versuche mit Thénards Blau seien noch an einigen anderen, weniger geeigneten Substanzen erhaltene Ergebnisse ganz kurz skizziert.

Molybdäntrioxyd ändert seine Farbe von Weiß nach Gelb, wenn es bis nahe zur Rotglut erhitzt wird. Desgleichen Porzellan; Man kann die Farbveränderung an jedem Porzellantiegel wahrnehmen, den man an einer Flamme erhitzt.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Baryumchromat. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es schwefelgelb gefärbt. Beim Erwärmen wird es orangefarbig. Aus der Figur 21, wo *a* das Reflexionsspektrum bei gewöhnlicher Temperatur, *b* dasselbe bei erhöhter und *c* bei noch höherer Temperatur darstellt, ergibt sich, daß bei gewöhnlicher Temperatur das Reflexionsspektrum sich durch Rot, Gelb und Grün hindurch erstreckt. Im Blaugrün wird es schon schwach. Bei Temperatursteigerung tritt wieder stärkere Absorption ein, und zwar fängt sie wieder bei kürzeren Wellen an und schreitet nach längeren fort.

Die entsprechende Erscheinung konnten wir noch an Substanzen beobachten, die in flüssiger Luft abgekühlt waren. Das rote Eisenoxyd wird dabei orangefarbig, Kaliumchromat mit intensiver gelber Farbe hellt sich in flüssiger Luft auf und wird grüngelb. Kobaltnitrat zerfällt in ein weißes Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur rosa gefärbt ist.

Zwei glühbeständige Körper von grüner Farbe, Rinmanns Grün, das durch Glühen von Kobaltoxyd mit Zinkoxyd gewonnen wird, auch unter dem Namen „grüner Zinnober" bekannt ist, und

Guignets Grün von der Zusammensetzung $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$ nähern sich mit steigender Temperatur sehr schnell dem schwarzen Körper, was auch bei Chromoxyd der Fall ist.

8. Kupfer.

Auf Anregung von Herrn Prof. Richarz haben wir auch Metalle in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Da nach L. Holborn und F. Henning[24]) das Absorptionsvermögen der Metalle von der Temperatur unabhängig ist, ließ sich bei dem stark gefärbten Kupfer sowie bei Gold erhebliche selektive Emission erwarten.

Zunächst versuchten wir beide Metalle galvanisch auf Platin niederzuschlagen und sie dann zu glühen. Doch war dies erfolglos, da beide in der Hitze nicht auf dem Platin sitzen bleiben, sondern beim Eintritt der Rotglut augenblicklich spurlos von dessen Oberfläche verschwinden. (Es bleibt dahingestellt, ob sie verdampfen, verbrennen (Cu), oder in das Innere diffundieren.) Wir mußten uns daher Blechstreifen der betreffenden Metalle in geeigneter Form herstellen.

Vorrichtungen zum Glühen des Kupfers. Beim Kupfer lagen die hauptsächlichsten Schwierigkeiten in seinem großen elektrischen Leitvermögen und seiner leichten, bei hoher Temperatur sofort eintretenden Oxydation.

Um beim Glühen des Kupfers die Leitungsdrähte nicht zu erhitzen, war ein Kupferstreifen von möglichst geringem Querschnitt erforderlich. Von einem dünnen Kupferblech wurden Streifen von 30 mm Länge abgeschnitten. In der Mitte wurden sie wieder schmaler, etwa 1 mm breit, als an den Enden genommen. Diese Streifen wurden kurze Zeit in konzentrierte Salpetersäure getaucht, nachdem sie vorher sorgfaltig in Benzin gewaschen waren, damit die Salpetersäure das Kupfer überall gleichmäßig angreifen konnte. Auf diese Weise gelang es, die Streifen so dünn zu bekommen, daß sie bei mäßiger Stromstärke und Spannung bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt werden konnten.

Um das Kupfer vor Oxydation zu schützen, wurde es in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht, da reinen, sauerstofffreien Stickstoff herzustellen ziemlich umständlich ist, Wasserstoff außerdem alles etwa entstehende Kupferoxyd reduziert. Es wurde hierzu ein geeigneter, innen geschwärzter, zylindrischer Kasten aus Messing hergestellt, von 10 cm Höhe und 4 cm Durchmesser. In seiner Mitte konnte der Kupferstreifen so angebracht werden, daß er parallel zu

einem Glasfenster herabhing, das auf eine Öffnung von $3^1/_2$ cm Länge und 1 cm Breite aufgekittet war, so daß die Strahlung des glühenden Kupfers durch das Fenster aus dem Kasten heraustreten konnte. Zu- und Ableitungsvorrichtungen für Elektrizität und Wasserstoff waren in geeigneter Weise getroffen. Zwecks Erneuerung des Kupferstreifens konnte der Kasten leicht auseinandergeschraubt werden.

Als Vergleichssubstanz konnte ich in diesem Falle natürlich kein Eisenoxyd nehmen. Auch Platinschwarz war nicht zu gebrauchen, da es beim Glühen seine schwarze Farbe verliert. Wir bestrichen daher eine Hälfte des Kupferstreifens mit Thénards Blau als Vergleichssubstanz; seine Strahlung im langwelligen Spektralgebiete, auf das es hier ja besonders ankommt, erreicht die des Eisenoxyds beinahe. Die weitere Einrichtung zum Beobachten und Photographieren des Spektrums war dieselbe, wie sie früher beschrieben wurde.

Mit zwei Aufnahmen haben wir besonderes Glück insofern gehabt, als es gelang, die Stromregulierung gerade so zu treffen, daß nach hinreichender Belichtungszeit von etwa 12 Minuten die Kupferstreifen abschmolzen. Das Kupfer hatte an der heißesten Stelle demnach schließlich die Temperatur von 1084^0 C. erreicht. Daß dies Abschmelzen eintrat, trotzdem die Stromstärke nicht geändert wurde, ist durch die Zerstäubung des Metalles in der Glühhitze zu erklären, wodurch der Querschnitt verringert, Widerstand und Temperatur also erhöht werden.

Emission. Figur 22, in der *a* das Emissionsspektrum von Thénards Blau, *b* das Emissionsspektrum des Kupfers darstellt, zeigt, daß die Emission des Kupfers an rotem und gelbem Licht sehr gering ist. Im ganzen langwelligen Spektralgebist ist die Strahlung des Kupfers geringer, als die von Thénards Blau bei gleicher Temperatur; im Rot ist dies aber so auffallend, daß dort bei γ das Kupfer überhaupt nicht mehr auf die Platte gewirkt hat, und die Wirkung des Thénards Blau etwa 60—70 $\mu\mu$ weiter nach dem roten Ende des Spektrums hinausreicht.

Nach einer von Herrn Professor Richarz angestellten und sofort notierten Beobachtung bietet das erhitzte Kupfer neben dem Thénards Blau dem Auge folgende Erscheinung dar:

Bei schwacher Stromstärke ist das vom Kupfer ausgestrahlte Licht dunkler als das vom Thénards Blau ausgestrahlte und bläulich grün gefärbt, während das letztere dunkelrot gefärbt ist.

Bei mittlerer Stromstärke ist die Gesamtlichtstrahlung bei beiden Substanzen ungefähr gleich, wobei Kupfer grünlich gelbes, Thénards Blau rotes bzw. gelblich rotes Licht ausstrahlt.

Bei der größten Stromstärke, bei der nach einiger Zeit infolge Zerstäubens des Kupfers Durchschmelzen eintrat, strahlt das Kupfer heller; es sendet dabei grünlich gelbes Licht aus, während Thénards Blau rötlich gelb strahlt. Das grünliche Leuchten des Kupfers ist ein ausgesprocheneres Grün als das beim leuchtenden Zinkoxyd auftretende.

Wir haben also hier den von K. Schaum vorausgesagten Fall der primären Grünglut.

9. Gold.

Emission. Das Gold konnte natürlich an der Luft erhitzt werden. Leider liegt sein Schmelzpunkt noch niedriger als der des Kupfers. Von einem Stück Goldblech wurde ein passender Streifen abgeschnitten und auf einer Seite wieder mit Thénards Blau als Vergleichssubstanz bestrichen. Die Erhitzung konnte hier nicht bis zum Schmelzpunkte, 1063° C, getrieben werden. Der große Unterschied in der Strahlung beider Körper für langwelliges Licht tritt in Figur 23 deutlich hervor, wo *a* dem Emissionsspektrum von Thénards Blau, *b* demjenigen des Goldes entspricht.

Bei langsamer Temperatursteigerung bemerkt man mit dem Auge zuerst rotes Licht, das vom Thénards Blau ausgestrahlt wird, während am Gold noch nichts zu sehen ist. Es ist dann eine ziemliche Temperatursteigerung erforderlich, bis beim Golde ein schwaches gelbgrünes Licht sichtbar wird. Noch vor dem Schmelzen nimmt das ausgestrahlte Licht eine ausgesprochen grüne Farbe an. Wir haben also auch hier wieder einen Fall von primärer Grünglut. Wenn man das Gold in einem uhrglasförmigen Schälchen von Quarzglas zum Schmelzen bringt,[25]) so kann man die Farbe des ausgestrahlten Lichtes noch bis zu höheren Temperaturen von oben her beobachten. Man kann das Gold dabei mit einer Gebläseflamme ebenfalls von oben her erhitzen. Etwa bei der Temperatur des Schmelzpunktes ist die Farbe des glühenden Goldes bläulich-grün, wird dann bei höheren Temperaturen grün und schließlich weißlich-grün. Besonders beim Wiederabkühlen läßt sich diese Reihenfolge der Farben gut beobachten. Dabei tritt beim Übergang vom weißlichen zum reineren Grün letzteres zu-

erst am Rande des sich abkühlenden Goldtropfens am intensivsten auf.[26])

Bei Gold und Kupfer tritt das Sichtbarwerden ihrer Lichtstrahlung erst ziemlich spät ein, weil rotes Licht von ihnen in so geringem Maße emittiert wird. Wenn man durch das Fernrohr das zuerst auftretende, spektral zerlegte Licht beobachtet, so sieht man, daß gleichzeitig ein ausgedehntes Spektralgebiet sichtbar wird, das sich durch Rot, Orange, Gelb und Grün hindurch erstreckt, während bei Körpern mit normaler Emission zuerst ein ganz schmales Gebiet im Rot sichtbar wird. Auf den beiden Spektralphotographien von Kupfer und Gold gibt sich dies dadurch zu erkennen, daß die obere Grenze des Spektrums dieser Metalle, die der bei Temperaturerhöhung zuerst auftretenden Strahlung für die jeweilige Wellenlänge entspricht, nach dem violetten Ende hin verhältnismäßig wenig steil abfällt; sie würde streckenweise wohl fast horizontal verlaufen, wenn die benutzte photographische Platte im ganzen Spektrum gleichmäßig empfindlich wäre.

Zusammenfassung.

Unsere Versuche bestätigen folgende bekannte Regeln bzw. Erscheinungen:

Absorptionsbänder verbreitern sich bei Temperatursteigerung. Die Verbreiterung nach dem langwelligen Spektralgebiet ist besonders deutlich und bei der sog. Endabsorption im kurzwelligen Spektralteil leicht zu erkennen (siehe Zinkoxyd); doch ist auch die Verbreiterung nach dem Violett hin bisweilen (siehe Thénards Blau) ohne Schwierigkeit festzustellen.

Absorptionslinien erleiden durch Temperaturänderung keine Verschiebung (siehe Erbiumoxyd und Neodymoxyd).

Emission und Absorption entsprechen sich bei gleicher Temperatur völlig (siehe Ceroxyd); die Farbe des emittierten Lichtes ist daher der Absorptions- bzw. Reflexionsfarbe bei gleicher Temperatur komplementär.

Wir sind ferner zu folgenden Resultaten gelangt:

Körper mit stark selektiver Reflexion im Rot und Gelb zeigen das von K. Schaum vorausgesagte Phänomen der primären Grünglut (siehe Kupfer und Gold).

Zahlreiche Stoffe, die sich ohne dauernde Änderung ihres spektralen Verhaltens auf hohe Temperatur erhitzen lassen, zeigen

im sichtbaren Gebiet starke Änderungen des Absorptions- und Emissionsvermögens mit der Temperatur und dürften demnach zu einer quantitativen (eventuell spektrophotometrischen) Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes geeignet sein.

Anmerkungen.

1) Vgl. Karl Schaum, Über selektive Emission. Marburger Sitzungsberichte 1907. 155. — Heinrich Wüstenfeld, Über selektive Emission. Marburger Dissertation 1908.

2) F. Paschen, W. A. **51.** 1. 1894.

3) J. P. Bouman, Versl. Ak. Amsterdam **5.** 438. 1897.

4) H. Rubens und E. Aschkinass, W. A. **65.** 241. 1898. — H. Rosenthal, W. A. **68.** 783. 1899.

5) G. B. Rizzo, Atti Acc. Torino **29.** 424. 1894.

6) A. Pflüger, D. A. **7.** 806. 1902.

7) Karl Schaum, Über die spektrale Helligkeitsverteilung und über das Purkinjesche Phänomen. Diese Zeitschr. **III.** 272. 1905.

8) E. L. Nichols und B. W. Snow, Phil. Mag. (5) **33.** 19. 1882.

9) W. Nernst und E. Bose, Phys. Zeitschr. **1.** 289. 1900.

10) F. Kurlbaum und Günther Schulze, Verhandl. der Deutsch. phys. Ges. **5.** 428. 1903.

11) W. v. Bezold, W. A. **21.** 175. 1884.

12) Versuche mit Tantalblech u. a. als Unterlage werden noch ausgeführt. Die Methode soll auch zum Studium des Temperatureinflusses auf Phosphoreszenz- usw. Spektren verwendet werden.

13) A. Bergmann, Diese Zeitschr. **6.** 113, 145. 1908.

14) Ch. Féry, Ann. chim. phys. (7) **27.** 433. 1902. — Journ. de Phys. (4) **2.** 97. 1903.

15) F. Haber, J. f. Gasbeleuchtung 1904, 1143.

16) H. Rubens, D. A. **18.** 725. 1905; **20.** 593. 1906.

17) A. Waegner, Z. f. anorg. Chemie **42.** 118. 1904.

18) H. Becquerel, Ann. chim. phys. (6) **14.** 257. 1888.

19) K. A. Hofmann und G. Bugge, Ber. d. Chem. Ges. **41.** 3783. 1908.

20) J. A. Anderson, Phys. Rev. **24.** 530. 1907.

21) siehe H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie **III.** 98. 1905.

22) R. W. Wood, Phil. Mag. **5.** 259. 1903.

23) L. Haitinger, Monatsh. f. Ch. **12.** 362. 1891.

24) L. Holborn und F. Henning, Ber. Ak. Wiss., Berlin 1905.

25) Dabei wird das Quarzglas durch ultramikroskopische Goldteilchen rot gefärbt.

26) Über eine zweckmäßige Methode zur Demonstration der Grünglut des Goldes siehe K. Stuchtey, Marburger Sitzungsber. 1908. 85.

Marburg i. H., Physikalisches Institut 1908.
Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut 1911.

Die Herstellung neutral-grauer Keile und verlaufender Filter für Photometrie und Photographie.

Von

E. Goldberg.

Mit 1 Figur.

Keile und parallele Platten aus neutralem Rauchglas finden eine sehr vielseitige Verwendung in der Photometrie und Sensitometrie. Sie dienen zur meßbaren Abschwächung von Lichtstrahlen und haben vor allen anderen Mitteln zur Lichtschwächung den Vorzug, daß sie solch eine Schwächung in sehr weiten Grenzen gestatten, und daß die mit ihnen versehenen Apparate meistens sehr kompendiös sind. Für verschiedene Zwecke ist es sehr wichtig, daß die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes von der Stelle des Keiles einem sehr einfachen Gesetze folgt, falls der Keil von zwei planen Flächen begrenzt ist. Dann ist die Dichte (dekadischer Logarithmus des Verhältnisses zwischen der eindringenden und durchgelassenen Lichtintensität) jeder beliebigen Keilstelle dem Abstande zwischen dieser Stelle und der Spitze des Keiles proportional ($D_x = K \cdot X$). Der Proportionalitätsfaktor k ist gleich dem Produkt aus einer Keilkonstante $K = \operatorname{tang} \varphi$, wo φ der Winkel den beiden Flächen des Keils ist, und einer Materialkonstante M, die das Absorptionsvermögen der Keilsubstanz darstellt. Besteht der Keil aus einer Lösung, die dem Beerschen Gesetz folgt, so ist die Materialkonstante der Konzentration dieser Lösung C proportional. Nach Berücksichtigung aller dieser Beziehungen ist also die Dichte einer Stelle des Keiles

$$D_x = \log \frac{I_e}{I_d} = \operatorname{tang} \varphi \cdot C \cdot K,$$

wo I_e die Intensität des eindringenden und I_d die des durchgelassenen Lichtes bedeutet. K ist eine Proportionalitätskonstante.

Selbstverständlich ist tang φ der Dicke des Keils an der betreffenden Stelle proportional. Da in vielen Fällen (z. B. in der Sensitometrie) die Dichten als eine der beiden Koordinaten bei der Auswertung der Versuchsergebnisse in Kurvenform dienen, so kann man bei Benutzung eines Keiles zur Messung der Dichte die Dichtenangaben durch lineare Angaben ersetzen. Auf diesem Prinzip beruht in letzter Linie der von mir konstruierte Densograph, sowie das Verfahren von Luther und mir zur automatischen Aufzeichnung der charakteristischen Kurve.[1]) Auch die Bestimmung der Absorp-

[1]) Goldberg, Luther, Weigert, Diese Zeitschrift **9**. 323. 1911.

tionskurven von Farbstoffen mittels keilförmiger Schichten beruht auf der beschriebenen Eigenschaft der Keile. Es ist ziemlich sicher, daß noch viele verschiedene Apparate und photometrische Methoden sich der Keile bedienen würden, falls derartige Keile genügend genau und billig sich herstellen ließen. Bis jetzt wurden die Keile ausschließlich aus sogenanntem Rauchglas angefertigt. Dieses Rauchglas wie auch jede andere Substanz, die zur Herstellung von Keilen verwandt werden soll, muß vollkommen gleichmäßig in der Masse und vollkommen neutral grau in der Farbe sein. Für photographische Zwecke sind die Keile nur dann brauchbar, wenn der Absorptionskoeffizient nicht nur im sichtbaren Teile, sondern auch im benachbarten Ultraviolett vollkommen konstant ist. Leider ist die Glasindustrie bis jetzt noch nicht imstande, die beiden Forderungen gleichzeitig zu erfüllen. Ist das Rauchglas vollkommen gleichmäßig in der Masse, so besitzt es eine grünliche oder gelbliche Färbung. Außerordentlich selten kommen im Handel Keile vor, die allen Forderungen entsprechen. Die Dimensionen dieser Keile sind so gering und der Preis so hoch, daß ihre Verwendung für viele Apparate ausgeschlossen ist.

Nach langen Bemühungen ist es mir gelungen, eine Methode auszuarbeiten, nach der Keile mit einer Genauigkeit, die für die meisten Anwendungen genügt, in den allergrößten Dimensionen ohne Schwierigkeiten und nennenswerte Kosten hergestellt werden können. Im nachstehenden soll das Verfahren so ausführlich beschrieben werden, daß danach gearbeitet werden kann. Als Keilsubstanz benutze ich eine Suspension von fein zerteiltem Ruß in Gelatine. Der gewöhnliche im Handel erhältliche Ruß ist verhältnismäßig sehr grobkörnig und fetthaltig; aus diesem Grunde mischt er sich nicht mit Wasser zu einer homogenen Flüssigkeit (das Wort „homogen“ im weiteren Sinne gebraucht), sondern setzt sich sehr bald wieder zu Boden. Das Befreien des Rußes vom Fettgehalt und das Verreiben erfordert sehr viel Zeit und Mühe. Es ist deshalb viel einfacher, bereits verriebenen und völlig fettfreien Ruß in Gestalt einer Aquarellfarbe zu verwenden. Die besten Resultate habe ich mit der Farbe von W i n s o r & N e w t o n „Lampenschwarz“, (die von jedem Malmaterialiengeschäft geführt wird) erhalten. Diese Farbe ist so neutral grau im Ton, daß sie ohne weiteres als ideal graue Substanz bezeichnet werden kann. Durch den Zusatz von Gelatine erhält jedoch die Masse manchmal eine gelbliche Nuance. In diesem seltenen Falle muß der neutralgraue Ton durch Hinzufügen

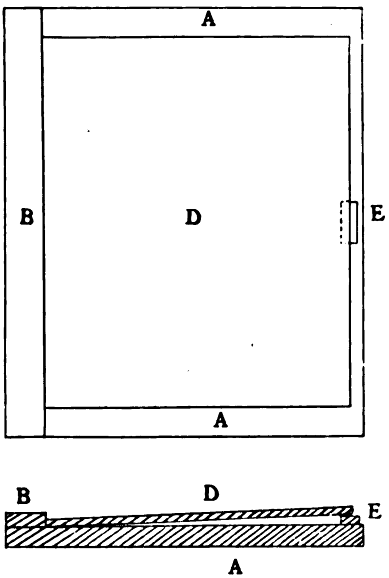
eines blauen und roten Farbstoffes wieder hergestellt werden. Beide letzteren Farbstoffe sind wie das Schwarz in Gestalt von Winsor & Newtonschen Aquarellfarben zu verwenden. Für genauere Arbeiten ist eine spektrographische Prüfung des Farbstoffgemisches nicht zu umgehen, die sich auf sichtbares Spektrum wie auf das Ultraviolett zu erstrecken hat. Beschränkt sich die Verwendung der Keile auf Photometrie, so genügt es, mittels eines Spektrophotometers die Masse auf die Konstanz ihres Absorptionskoeffizienten zu prüfen. Der Inhalt einiger Tuben von Aquarellfarben wird mit einer genügenden Menge von destilliertem Wasser einige Minuten lang stark geschüttelt, durch Watte oder loses Filtrierpapier mehrmals filtriert und an einem ruhigen Orte einige Tage stehen gelassen, damit alle gröberen Teilchen der Farbe sich auf den Boden setzen und durch Dekantieren entfernt werden können. Der Absorptionskoeffizient der so erhaltenen schwarzen Flüssigkeit wird mit Hilfe eines geeigneten Photometers bestimmt.

Durch den Zusatz einer nach den erhaltenen Daten berechneten Wassermenge kann man dann ohne weiteres eine Suspension von jedem gewünschten Absorptionskoeffizienten herstellen. Diese Vorratssuspension ist unbegrenzt haltbar und muß vor dem Gebrauch immer sehr kräftig geschüttelt werden. Der zweite Bestandteil der Keilmasse ist eine 20%ige Lösung von Gelatine in Wasser. Beste harte Emulsionsgelatine wird mit vierfachem Gewicht von destilliertem Wasser in einem Wasserbade geschmolzen und die Lösung warm einigemal durch Watte oder loses Filtrierpapier filtriert (mit Unterdruck). Einige Körnchen von Thymol verhindern die Fäulnis der Gelatinegallerte, die in einem verschlossenen Gefäß monatelang haltbar ist. Am Tage des Gebrauches wird ein genügendes Quantum der Gallerte geschmolzen und gleiche Volumina der Gelatinelösung und der Rußsuspension durch starkes Schütteln miteinander vermischt. Dicht vor dem Gießen jedes Keiles wird ein kleines Quantum dieser Rußgelatinemischung durch Watte in eine Probierröhre filtriert, um alle Blasen zu entfernen.

Die Rußgelatinemischung wird in eine Keilform gegossen, die folgendermaßen zusammengesetzt ist. Auf einer genügend großen, möglichst planen 5—7 mm dicken Spiegelglasplatte ist ein Anschlag aus Glas angekittet (*b*, s. Fig.), der die ganze Länge der Glasplatte einnimmt. Auf der Mitte der entgegengesetzten Längsseite der Unterlagplatte *a* ist ein kleines Stückchen einer dünnen Spiegelglasplatte eingekittet (*e*, s. Fig.). Die Dicke des Glasstück-

chens *e* muß so groß sein, daß die obere Fläche sich um etwa 1 mm über der Fläche der Unterlagsplatte erhebt. Die genaue Dicke des Glasstückchens nebst Kitt stellt man mit einem Dickemesser fest. Als obere Platte der Gußform dient eine plane Spiegelglasplatte, die später als Grundplatte des fertigen Keiles dienen soll und dementsprechend die richtigen Dimensionen hat. Diese letztere Platte *d* wird so auf die Unterlagplatte *a* aufgelegt, daß die eine Seite der Platte *d* den Anschlag *b* und die Oberfläche der Platte *a* berührt, während die Parallelseite sich auf die Glasplatte *c* stützt. Auf diese Weise bildet sich ein keilförmiger Hohlraum. Durch den Abstand des Anschlages *b* von der Platte *e* ist die nutzbare Fläche des Keiles bestimmt, durch die Höhe der Platte *e* (mit Kitt) die Dicke des Keiles, durch den Quotient dieser beiden Größen der Keilwinkel oder richtiger tang φ. Auf diese Weise hat man alle Größen, die zur Bestimmung der optischen Verhältnisse des Keiles notwendig sind. Vor dem Eingießen der Masse in die Gußform muß die Unterlagplatte mit einer Schicht versehen werden, die das Festhaften der Rußgelatinelösung an der Oberfläche der einen Platte (*a*) verhindert. Nach vielen Versuchen hat sich herausgestellt, daß zu diesem Zwecke ein äußerst dünner Überzug von Celluloid am besten geeignet. Diesen Überzug stellt man durch Übergießen der Unterlagplatte *a* (samt den daraufgekitteten Platten) mit einer gut filtrierten 1—3 $^0/_0$ igen Lösung von Celluloid in Amylacetat her. Auch der käufliche Zaponlack ist zu diesem Zweck fast immer zu gebrauchen. Die abfließende Lösung wird in die Vorratsflasche zurückfiltriert. Nach dem Eintrocknen ist die Dicke des Celluloidüberzuges bedeutend geringer als $^1/_{1000}$ mm. Vor dem Eingießen der Masse werden beide Platten der Form über einer Flamme etwas erwärmt, damit die Flüssigkeit leichter fließt, und wieder zusammengelegt. In die Keilfuge wird nun die Masse eingegossen, die sich rasch und gleichmaßig in den ganzen keilförmigen Zwischenraum hineinzieht. Das Eingießen ist besonders bequem, wenn die obere Platte etwas kleiner als die untere ist. Durch einige überschüssige Tropfen der Flüssigkeit erzielt man, daß die Masse an drei Seiten der Gußform etwas über die Grenzen der oberen Platte hervorquillt. Sehr wichtig ist es, daß das Eingießen der Masse ohne Pause geschieht, da sonst leicht Schlieren entstehen. Nach dem vollständigen Erstarren der Masse schneidet man an den Kanten längs der oberen Platte die Masse nebst dem Celluloidüberzug durch und entfernt die überschüssige Masse. Nun wird die obere

Platte samt der erstarrten keilförmigen Masse durch Zwischenklemmen einer Messerkante von der Unterlage abgehoben. Die gefärbte Masse ist jetzt mit einer sehr dünnen Celluloidschicht überzogen, die das gleichmäßige Trocknen verhindert. Diese Schicht wird durch mehrfaches Eintauchen in reines Amylacetat weggelöst. Das Lösen des Celluloids wird durch Bestreichen der Keiloberfläche mit einem weichen Haarpinsel bedeutend erleichtert. Das Amylacetat kann wiederholt gebraucht werden; es ist aber unbedingt notwendig, jede Platte zuletzt mit frischem Amylacetat einmal zu übergießen, um die letzten Spuren von Celluloid sicher zu entfernen. Nun werden die Keile getrocknet und sind dann gebrauchsfähig. Da die Gelatineschicht auch im trockenen Zustande leicht verletzlich ist, so empfiehlt es sich, einen Schutzüberzug aus sogenanntem Negativlack oder Zaponlack anzubringen oder ein Deckglas mit Kanadabalsam aufzukitten. Aus unten angegebenen Gründen ist es zu empfehlen als Deckglas eine Milchglasscheibe zu verwenden. Sämtliche Operationen bei der Herstellung der Keile müssen in einem möglichst staubfreien Raume ausgeführt werden.



Es soll noch erwähnt werden, daß es selbstverständlich durchaus nicht notwendig ist, die Rußsuspension mit ganz genau bestimmtem Absorptionskoeffizient, wie oben beschrieben, herzustellen. Ebenso ist es nicht unbedingt notwendig, die Dicke des Plättchens c genau zu kennen. Es genügt eigentlich vielmehr, die Konzentration der Rußsuspension soweit der Neigung der Gußform anzupassen, daß ein Keil von gewünschter Maximaldichte und Gradation entsteht. Dann braucht man die Zahlenwerte für Absorption der gefärbten Gelatinemasse und die Neigung des Keiles nicht zu kennen. Es ist jedoch unbedingt ratsam, in der oben beschriebenen Weise die einzelnen Operationen auszuführen. Zerbricht durch irgendeinen Zufall die Gußform, so ist der Vorrat an der mühsam hergestellten Farblösung vollkommen wertlos, falls die beiden Be-

standteile (Farblösung und Gußform) nicht genau zahlenmäßig festgelegt sind. Derselbe Fall tritt selbstverständlich ein, wenn der Vorrat an Emulsion erschöpft ist und ein neuer angefertigt werden muß. Die hier obwaltenden Verhältnisse sowie die ganze Berechnungsweise ist den in der chemischen Maßanalyse gebräuchlichen sehr ähnlich.

Nach dem beschriebenen Verfahren können Keile von jeder beliebigen Dimension hergestellt werden. Selbstverständlich hängt die Güte und Genauigkeit der Keile von der Güte des gebrauchten Spiegelglases ab, auf die nicht genügend geachtet werden kann. Das Spiegelglas prüft man am einfachsten durch Übereinanderlegen zweier Platten und Betrachten der dabei entstehenden Ringsysteme im gewöhnlichen Tageslichte oder homogenem (z. B. Natrium-)Lichte. Falls schon im Tageslichte auf der ganzen Fläche der Glasplatten farbige Ring- oder Streifensysteme sichtbar sind, so ist der Zwischenraum zwischen den Platten nirgends größer als ein Tausendstel Millimeter. Solche Platten sind für alle vorkommenden Zwecke durchaus ausreichend genau. Treten solche Ringsysteme nur im homogenen Lichte auf, so hängt die Güte des Glases von der Zahl solcher Ringe ab. Jeder Ring bedeutet im Lichte der Natriumflamme einen Zwischenraum von etwa 0,0003 mm. Für größere Keile wird man dickeres Glas nehmen als für kleinere, da hier die Gefahr des Durchbiegens des Glases bei Auflegen auf die Gußform eine ziemlich hohe ist. Ganz kleine Keile werden am besten durch Auseinanderschneiden größerer dargestellt, da bei sehr schmalen Platten die Kanten einen Einfluß auf die Genauigkeit des Keiles ausüben würden.

Um Keilfolien ohne Glasunterlage herzustellen, werden die fertigen Keile nach einem der bekannten Verfahren vom Glase abgezogen. So kann man z. B. das Verfahren von Valenta (vergl. Phot. Corresp. 1896, S. 323) mit Erfolg anwenden. Die Gelatineschicht wird im Formalin gegerbt und mit einer zweiten Schicht aus reiner Gelatine versehen. Nach dem Trocknen wird die Gelatineschicht in einer Mischung von Wasser, Glycerin und Alkohol eingeweicht, vom Glase abgezogen unn getrocknet. Ein leichtes Verziehen der Schicht ist aber kaum zu vermeiden.

Selbstverständlich können nach dem beschriebenen Verfahren nicht nur Rußkeile, sondern auch beliebig durch Anilin- oder Aquarellfarbstoffe gefarbte Filter und Keile hergestellt werden. Anstatt der Rußsuspension wird dann die passende Farbstofflösung

benutzt. So kann man z. B. die bekannten verlaufenden Gelbfilter auf diese Weise herstellen. Auch in vielen anderen Fällen wird man zu Anilinfarbstoffen greifen müssen. Die Rußsuspension ist ein sogenanntes trübes Medium. Mit anderen Worten: Sie enthält außerordentlich viele sehr kleine feste Körnchen, die in dem Wasser suspendiert sind. Alle derartigen Suspensionen haben die Eigenschaft, das auffallende Licht zum Teil in allen Richtungen zu zerstreuen in der Art, wie es beim Durchgang des Lichtes durch eine Milch- oder Mattglasscheibe geschieht, nur in viel geringerem Maße. Eine Folgeerscheinung dieser Lichtzerstreuung besteht darin, daß die Dichte einer Keilstelle im direkten und diffusen Lichte verschieden ist. In manchen Fällen spielt diese Erscheinung keine Rolle, in anderen dagegen kann sie zu erheblichen Fehlern Anlaß geben, die aber durch Aufkitten des Keiles auf eine Milchglasplatte sicher und einfach vermieden werden können. Manchmal ist es aber ratsam, anstatt der Rußsuspension eine „echte" Lösung zu benutzen. Da leider vollkommen graue „echte" (von trübenden festen Teilchen freie) Lösungen unbekannt sind, so muß man zu einem entsprechenden Gemisch von Anilinfarben greifen. Es ist überaus schwer, ein Gemisch von Anilinfarben herzustellen, das vollkommen grau ist, licht- und zeitbeständig ist. Nach einer sehr großen Anzahl von Versuchen kann ich das Gemisch der Anilinfarben Violettschwarz, Brillantschwarz und Naphtholgrün als eine im sichtbaren Teile des Spektrums vollständig graue Lösung empfehlen. Das Mischungsverhältnis mitzuteilen hat keinen Sinn, da dieses von Präparat zu Präparat verschieden ist und die Mischung mit Hilfe eines Spektrophotometers abgestimmt werden muß. Diese Arbeit ist sehr zeitraubend und es ist deshalb ratsam, auf einmal eine größere Menge des Farbstoffgemisches zu bereiten. Wie alle Anilinfarbstoffe ist auch diese Mischung bei weitem nicht so lichtecht wie die Rußsuspension, die doch als absolut lichtecht angesehen werden kann. Immerhin gehören die erwähnten drei Anilinfarbstoffe zu denjenigen, die sich verhältnismäßig gut auch im Sonnenlicht halten.

Die fertigen Keile, sowie die Gußformen, abgestimmte graue Rußsuspensionen und Lösungen von Anilinfarbstoffen sind durch Fr. Schmidt & Haensch in Berlin und Wratten & Wainwright in Croydon (England) zu beziehen.

Leipzig, Kgl. Akademie f. graph. Künste.

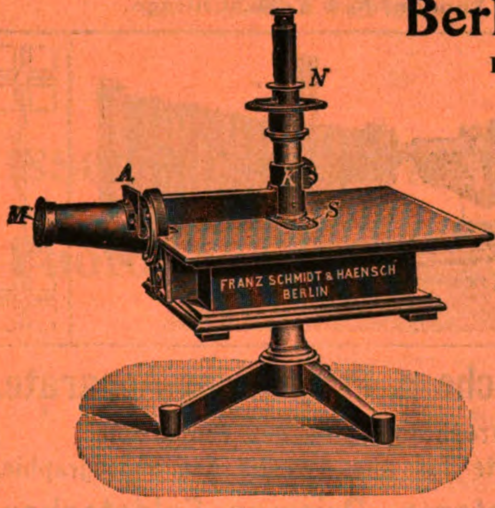
Eingegangen am 3. Juli 1911.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42,

Prinzessinnenstrafse 16



empfehlen ihre

Spektral-Apparate mit Wellenlängenskale, Spektrographen, Spektralphotometer, Photometer, Vergrößerungs-Apparate, Projektions-Apparate, Kolorimeter, Apparate zur Bestimmung der Schwärzung photographischer Platten (Abbildung nebenstehend), sowie andere wissenschaftliche optische Instrumente.

Preislisten kostenlos.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie,

mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1910. 56. Jahrgang oder Neue Folge 41. Jahrgang. Bearbeitet von **Dr. Ferdinand Fischer,** Professor an der Universität Göttingen.

1. Abteilung: **Unorganischer Teil.** XXXIII u. 700 S. mit 313 Abbild. M. 15.—, geb. M. 16.50
2. Abteilung: **Organischer Teil.** XXXI u. 648 S. mit 175 Abbild. 1911. M. 15.—, geb. M. 16.50

Carl Graebe's Untersuchungen über Chinone.

Herausgegeben von **Dr. H. Decker,** Privatdozenten an der Technischen Hochschule Hannover.

XII, 672 S. mit Titelbild. 1911. Geb. M. 10.—.

Metzger & Wittig, Leipzig.

X. Band. Ausgegeben im Dezember 1911. Heft 8.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig
Dörrienstraße 16

*Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.—
nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.*

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band. 1911. Heft 8.

Über Wellenlängenmessungen an einigen Platinmetallen im kurzwelligen ultravioletten Spektrum.

Von

A. Miethe und B. Seegert.

Das photochemische Laboratorium besitzt drei auf Spiegelmetall geteilte Rowlandsche Konkavgitter von 0,90 m, 1,20 m und 3,50 m Krümmungshalbmesser. Die geteilte Fläche dieser Gitter beträgt 18×25 mm, 20×35 mm resp. 41×86 mm. Vor einigen Jahren wurde für die beiden kleineren eine Montierung gebaut nach der üblichen Rowlandschen Anordnung, in der der Spalt in dem Schnittpunkt der Katheten eines rechten Winkels steht, während das Gitter und die Kassette sich in einem festen Abstande voneinander auf den Katheten bewegen derart, daß Gitter und Kassette dauernd parallel zueinander und senkrecht zu ihrer Verbindungslinie stehen. Um diese Montierung auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, wurden damals eine größere Anzahl von Spektralaufnahmen in den verschiedenen Teilen des Spektrums angefertigt, unter anderem auch eine Reihe von Aufnahmen der Funkenspektren des Platins und der Platinmetalle mit dem mittleren Gitter in den Spektralbereichen von 230—190 $\mu\mu$. Diese auf Schumannplatten aufgenommenen Spektren wurden angeschlossen an die bekannten Linien des Kupferfunkenspektrums und so ihre Wellenlänge bestimmt. Die Versuchsanordnung war so gewählt, daß sich dicht vor dem Spalt des Rowlandspektrographen eine Klappe befand, welche gestattete, entweder nur die obere oder nur die untere Hälfte des Spaltes mit dem Lichte einer Kupfer- oder Platin- usw. Funkenstrecke zu beleuchten. Infolge der astigmatischen Abbildung durch den schief stehenden Konkavspiegel des Gitters griffen die

durch die obere resp. durch die untere Hälfte des Spaltes erzeugten Spektren ineinander über, so daß es leicht möglich war, die Lage der Platin- usw. Linien gegen die Kupferlinien und somit ihre Wellenlänge unter Bezugnahme auf die bekannten des Kupfers zu bestimmen. Die von Eder und Valenta (Spektralanalyse, Wien 1904, S. 377 ff.) gemessenen Wellenlängen der Kupferlinien, die uns als Standards dienten, sind:

λ = 229,444 $\mu\mu$	λ = 212,609 $\mu\mu$
227,630	205,505
224,708	202,553
221,468	199,971
218,969	198,920
214,905	197,927

Eder und Valenta haben diese Linien bis hinab zu 197,9 $\mu\mu$ mit dem Gitter gemessen, die letzten von ihnen angegebenen Linien waren aus der Dispersionskurve im Quarzspektrographen nach der Hartmannschen Dispersionsformel extrapoliert, bis zur Wellenlänge Nr. 193,835 $\mu\mu$. Diese letzten Linien wurden bei unseren Untersuchungen nicht benutzt. Die Ausmessung der Platten geschah auf einer dem photochemischen Laboratorium gehörigen, sehr guten Teilmaschine.

Die Feststellung der Wellenlängen erfolgte nach einer graphischen Methode. Zunächst wurde an Aufnahmen des Kupferfunkenspektrums untersucht und festgestellt, daß die Dispersionskurve innerhalb des in Betracht kommenden Spektralbezirkes von etwa 25 $\mu\mu$ und innerhalb der in Betracht kommenden und verlangten Genauigkeit vollkommen geradlinig verlief. Dann wurde die Dispersionskurve des Kupferspektrums mit Hilfe der oben angegebenen als Normalen dienenden Wellenlängen in sehr großem Maßstabe (1 $\mu\mu$ = 50 mm, 1 mm auf der Platte = 50 mm) auf Millimeterpapier gezeichnet und mit Hilfe der gemessenen Differenzen der Platinlinien gegen die Linien des Kupferspektrums, die zu ersteren gehörigen Wellenlängen interpoliert. Die Kurve wurde jenseits 197,9 $\mu\mu$ geradlinig extrapoliert. Wenn auch die Genauigkeit dieser extrapolierten Wellenlängen vielleicht nicht so groß ist, wie die der nach dem Interpolationsverfahren ermittelten, so kann ihre Kenntnis doch für viele Zwecke der Spektrographie immerhin nützlich sein, so daß wir diese Bestimmungen der Wellenlängen hiermit der Öffentlichkeit übergeben möchten.

Von den untersuchten Metallen standen leider nur von Platin zwei Stifte zur Verfügung, von Iridium und Rhodium, Palladium und Ruthenium nur je einer, während von Osmium nur einige kleine etwa 2 mm im Durchmesser enthaltende Kugeln vorhanden waren. Sämtliche Materialien waren in möglichster Reinheit von W. C. Heraeus hergestellt. Während somit nur das Platinspektrum rein erhalten werden konnte, lagerten sich über die Spektren der anderen Metalle die dem Platin angehörenden Linien, die jedoch leicht rekognosziert werden konnten. Andererseits zeigt sich aber, daß in den ausgemessenen Spektren um so weniger Linien des betreffenden Metalles und um so mehr des Platins vorhanden sind, je schwerer ersteres verdampft, so daß von Osmium, Palladium und Ruthenium leider keine Linien gemessen werden konnten. Dafür sind die Platinlinien, die auf allen Aufnahmen vorkamen, durch die Häufung der Beobachtungen natürlich mit um so größerer Genauigkeit gemessen worden. Um nun eine Kontrolle über die Genauigkeit der Messungen zu erhalten, wurden die Spektren bis zur Wellenlänge $\lambda = 224\ \mu\mu$ ausgemessen und die erhaltenen Werte mit denen von Exner und Haschek (Wellenlängentabellen [Funkenspektren]) erhaltenen bis zur Wellenlänge $\lambda = 210\ \mu\mu$ herabgehenden verglichen. Die untenstehenden Tabellen geben die dem Platin, Iridium und Rhodium angehörigen Wellenlängen nach unseren Messungen; in einer zweiten Spalte befinden sich Angaben über die schätzungsweise Stärke sowie über das Aussehen der Linien, während in einer dritten die von Exner und Haschek gemessenen, für diesen Fall auf 0,01 $\mu\mu$ abgerundeten Werte der Wellenlängen des betreffenden Materiales enthalten sind, soweit sie von den beiden Autoren gemessen wurden. Die vierte Spalte enthält die Differenzen zwischen beiden Werten in Einheiten der zweiten Dezimale. Es ergibt sich, daß die Übereinstimmung der Messungen in dem beiden Arbeiten zugrunde liegenden Spektralbereich eine recht befriedigende ist. Die Genauigkeit der Wellenlängen unter $\lambda = 197,9\ \mu\mu$ dürfte ihnen kaum nachstehen. In diesem Spektralbezirk wurden zur Kontrolle die Wellenlängen der Kupferlinien ebenfalls extrapolatorisch bestimmt. Die Differenz dieser so gefundenen Werte gegen die von Exner und Haschek im Quarzspektrographen erhaltenen beträgt im Mittel zwei Einheiten der zweiten Dezimale, so daß ein systematischer Fehler wohl ausgeschlossen ist.

Die Funkenstrecke wurde durch ein großes Resonanzinduk-

torium von H. Boas betätigt. Ihre Intensität ermöglichte es, bei nicht übermäßig langer Exposition (30 mm) kräftige Aufnahmen dieser kurzwelligen Linien zu erhalten. Als Negativmaterial dienten nach V. Schumanns Angaben hergestellte und entwickelte gelatinearme Platten. Bei Benutzung gewöhnlicher Bromsilbergelatineplatten wird der in diesem Teil des Spektrums hauptsächlich durch die Absorption der Gelatine bewirkte Intensitätsabfall nach den kürzeren Wellen so stark, daß die Linien kürzester Wellenlänge nicht registriert werden, selbst wenn diejenigen längerer Wellenlänge so stark überexponiert sind, daß ein Ausmessen der Platte absolut unmöglich ist. Wie Versuche ergaben, spielte bei der benutzten Anordnung auch die Absorption der Luft eine wenn auch gegenüber der Absorption der Gelatine untergeordnete Rolle. Die gesamte Luftstrecke war ca. 3 Meter lang.

Tabelle 1.

Wellenlängen der Platinlinien.

M. u. S.	Intensität	Exner u. Haschek	$\Delta \cdot 10^2$	M. u. S.	Intensität	Exner u. Haschek	$\Delta \cdot 10^2$
$\lambda(\mu\mu)$ = 189,43	2			$\lambda(\mu\mu)$ = 209,76	3	209,75	+1
189,70	2			210,18	3	210,17	+1
191,13	4			210,38	3	210,35	+3
191,21	3			210,61	2		
191,38	2			211,57	3	211,57	0
191,78	2			212,66	2		
192,88	3 br.			212,74	2	212,75	−1
193,32	2 br.			212,88	2	212,87	+1
193,69	2 br.			213,08	5	213,08	0
193,94	3 br.			213,51	8		
194,59	2			215,04	2	215,04	0
194,91	2			215,27	2		
195,41	2			216,61	2	216,61	0
195,78	1	Pd?		217,26	2	217,25	+1
197,81	2			217,48	2	217,48	0
198,32	2			217,70	5	217,70	0
198,73	2			219,05	8	219,04	+1
198,99	2			219,81	2	219,80	+1
201,51	2			220,24	4	220,23	+1
203,67	3			220,41	2	220,40	+1
204,18	2			220,53	4	220,51	+2
204,94	2			220,69	2	220,68	+1
205,72	2			220,89	1		
206,00	1			221,45	2	221,43	+2
206,17	1			222,28	doppelt?	222,28	0
206,83	1			223,35	2		
207,14	1	Pd?		223,55	4	223,54	+1
207,55	1			223,76	1		
208,47	1			224,13	1		
208,89	2	208,88	+1				

Tabelle 2.
Wellenlängen der Iridiumlinien.

M. u. S.	Intensität	Exner u. Haschek	$\Delta \cdot 10^2$	M. u. S.	Intensität	Exner u. Haschek	$\Delta \cdot 10^2$
$\lambda(\mu\mu)$ = 189,10	1			$\lambda(\mu\mu)$ = 214,13	1		
189,57	1			214,28	1		
191,62	1			214,44	10	214,43	+1
195,27	1			214,82	2	214,82	0
195,95	1			215,44	1		
196,25	1			215,60	2		
196,98	1 s. br.			215,83	2	215,81	+2
	3 fach?			216,10	3 Cu?	216,15(?)	(−5)
202,43	1			216,64	3	216,61	+3
202,44	2			216,97	3	216,95	+2
204,42	2			217,91	3	217,91	0
205,14	2			218,06	1		
206,25	1			218,30	1	218,29	
207,98	1			219,66	3	219,65	+1
208,09	1			220,02	3 Cu?		
208,37	1			220,92	5	220,90	+2
208,59	1			221,14	1	221,14	0
208,72	1			221,24	1	221,24	0
209,10	1			221,75	1	221,71(?)	(+4)
209,29	1			221,93	1	221,93	0
209,66	1			222,14	5	222,12	+2
211,04	1 br.			222,46	1	222,49	−3
211,88	1			222,96	6	222,93	+3
212,36	1			223,25	3	223,23	+2
212,77	5			223,74	5	223,71	+3
213,29	1			223,86	5	223,84	+2

Tabelle 3.
Wellenlängen der Rhodiumlinien.

M. u. S.	Intensität	
$\lambda(\mu\mu)$ = 190,41	3	
190,48	2	
191,71	1	
193,15	2	
198,21	2	
201,49	1 (Pt?)	
206,63	2	
214,44		
216,52	4	
219,30	1	Keine Linien mit Exner und Haschek identifiziert.
220,99	2	
221,88	1 (Cu?)	

Photochemisches Laboratorium
der Techn. Hochschule Berlin. Juli 1911.

(Eingegangen am 11. Juli 1911.)

Über das lichtelektrische Verhalten von Lösungen.

Von

Heinrich Nienhaus.

Mit 3 Figuren.

Einleitung.

Kurze Zeit, nachdem H. Hertz[1]) gefunden, daß die elektrische Entladung durch das ultraviolette Licht beeinflußt wurde, wiesen E. Wiedemann und H. Ebert[2]) nach, daß auch Lösungen stark absorbierender Flüssigkeiten in hohem Maße lichtelektrisch empfindlich seien. In ganz hervorragender Weise zeigten diese Eigenschaft Nigrosin- und Salpeterlösungen, während völlig reines Wasser unwirksam war. Die Ergebnisse wurden von Hallwachs[3]) für schwache Spannungen nach einer wesentlich von der Hertzschen Methode abweichenden Versuchsanordnung bestätigt (Hallwachs-Effekt). Es ergab sich, daß die folgenden wässerigen Lösungen die Erscheinungen mit einer Stärke wie die Metalle zeigten: Fuchsin, Cyanin, Jodgrün; mit geringerer Stärke salpetrigsaures Kalium, Eosin, Hämatoxylin, Blauholz, Rotholz sowie Ameisensäure und Anilin. Dagegen wurde keine Wirkung erhalten bei Wasser, wässerigen Lösungen von Chromsäure, Lackmus, übermangansaures Kalium, Kobaltnitrat, Salpeter, Bromkalium, Aceton und Amylacetat. Die Empfindlichkeit war bei den Anilinfarbstoffen in hohem Maße von dem Lösungsmittel abhängig, so war z. B. eine alkoholische Fuchsinlösung völlig unwirksam, während die wässerige Lösung unter dem Einfluß des Lichtes die negative Ladung sehr schnell verlor. Bemerkenswert ist, daß während nach E. Wiedemann und H. Ebert Salpeterlösungen sehr stark lichtelektrisch empfindlich sind, Hallwachs sie als unwirksam findet.

Alle diese Ergebnisse wurden in Frage gestellt durch Versuche von Cl. Schaefer,[4]) aus denen hervorging, daß Elektrolytoberflächen nicht lichtelektrisch empfindlich seien. Gegen die Aufstellung dieses

Satzes als eines allgemein gültigen Gesetzes erhob Hallwachs Einspruch, indem er auf die von ihm und anderen Forschern ausgeführten Versuche hinwies, aus denen hervorging, daß z. B. die wässerigen Lösungen von Anilinfarbstoffen ebenso empfindlich seien als die empfindlichsten Metalle.

Auf eine bei allen diesen Versuchen auftretende, bis dahin nicht berücksichtigte Fehlerquelle wies zuerst Rohde[5]) hin.

Die wässerigen Lösungen der Anilinfarbstoffe überziehen sich nämlich in ganz kurzer Zeit mit einer Haut; wenn man hierauf nicht achtet, mißt man die lichtelektrische Empfindlichkeit an der Oberfläche des festen Stoffes.

Aus Rohdes Messungen über die zeitliche Veränderung der Lichtempfindlichkeit mit der Zeit, geht hervor, daß die frischen Oberflächen der Anilinfarbstoffe lichtelektrisch völlig unwirksam sind. Die von Hallwachs gefundene Differenz zwischen der alkoholischen und wässerigen Lösung erklärt sich hiernach einfach daraus, daß beide Lösungen unempfindlich sind; dadurch aber, daß auf der wässerigen Lösung sich schnell eine Haut ausbildet, wird eine Empfindlichkeit vorgetäuscht.

Diese Versuche wurden von Plogmeier[6]) wiederholt und erweitert. Es ergab sich, daß nur kolloidale Lösungen sich mit einer Haut überziehen; erst wenn dieses eingetreten ist, zeigt die Oberfläche eine lichtelektrische Empfindlichkeit.

Bei geringen Spannungen konnte Plogmeier bei keiner einzigen wahren Lösung den Hallwachs-Effekt konstatieren. Auch das nach Herrn Hallwachs wirksame KNO_3 erwies sich als unempfindlich.

Zwischen den experimentellen Ergebnissen der einzelnen Forscher bestehen somit große Differenzen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. G. C. Schmidt habe ich es unternommen, diese Punkte aufzuklären.

Die Versuche sollten zu gleicher Zeit die Frage, sind wahre Lösungen stets lichtelektrisch unwirksam, endgültig entscheiden.

Um diese Aufgabe zu lösen, ging ich von folgenden Gedanken aus. Wie Herr Kreusler[7]) nachgewiesen hat, sind eine Reihe von Metallen, die bei kleinem Potentiale lichtelektrisch unempfindlich sind, in der Nähe des Entladungspotentials lichtelektrisch empfindlich. Da nun E. Wiedemann und H. Ebert stets den Einfluß des Lichtes auf den Funken beobachtet haben, während Herr Hallwachs nur bei niedrigen Potentialen seine Versuche angestellt hat, so liegt die Annahme nahe, daß die Differenz der Resultate dieser

Forscher, entsprechend den Versuchen von Herrn Kreusler, von der Verschiedenheit der angewandten Spannung herrühre.

Versuchsanordnung.

Zur Verwendung kamen zwei Versuchsanordnungen, nämlich erstens eine, die der von H. Hertz, E. Wiedemann und H. Ebert angewandten analog war, zweitens eine Methode, die der Kreuslerschen nachgebildet war.

Methode I.

Die von H. Hertz, E. Wiedemann und H. Ebert benutzte Anordnung besteht in folgendem. Mit den Polen einer Influenzmaschine sind zwei Funkenstrecken mit Platin- bzw. Zinkelektroden verbunden. Dieselben parallel geschaltet, werden so eingestellt, daß nur an der einen die Entladung übergeht. Wird jetzt die Kathode der zweiten mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so findet bei passender Länge der Funkenstrecken die Entladung ausschließlich hier statt. Wenn das Licht abgeblendet wird, tritt wieder Entladung an der ersten ein.

Um diese Methode für die Untersuchung von Flüssigkeiten zu benutzen, wurde sie in folgender Weise umgestaltet.

Die Metallkathode der zweiten Funkenstrecke wurde durch ein U-förmiges Kapillarrohr mit ungleich langen Schenkeln ersetzt, das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wurde. An der Öffnung des kürzeren Schenkels bildete sich eine kleine Flüssigkeitskuppe, die als Kathode diente. Die Zuleitung der negativen Elektrizität geschah durch einen Platindraht, der in den längeren Schenkel hineingesteckt wurde. Als Lichtquelle benutzte ich die an ultravioletten Strahlen reiche Quarz-Quecksilberlampe.

Um mit Hilfe dieser Methode die verschiedenen Flüssigkeiten auf ihre Lichtempfindlichkeit zu prüfen, verfuhr ich genau wie bei den Metallen. Die Funkenstrecke mit den Metallelektroden wurde so eingestellt, daß die Entladung ausschließlich hier überging. Ich erwartete nun, daß, falls die Flüssigkeit lichtelektrisch empfindlich wäre, das Potential an dieser Stelle sich so weit erniedrigen würde, daß der Funke sich ausschließlich an der Flüssigkeitsfunkenstrecke ausbilden würde.

Entsprechend den Versuchen an den Metallelektroden erwartete ich weiter, daß auch nach Abblendung des Lichtes die Elektrizität wieder ausschließlich an der ersten Elektrode sich ausgleiche.

Tatsächlich wurden aber die Versuche durch eine Nebenerscheinung gestört. Sobald die Spannung sehr groß war, hob sich die Flüssigkeit, dadurch wurde die Entfernung zwischen den Polen geringer und es trat infolgedessen eine Entladung ein, auch ohne daß das Licht wirkte. Dazu kam, daß, wenn an der Flüssigkeitskathode Entladung stattgefunden hatte, die Kuppe in Bewegung gesetzt wurde, wodurch sich ihre Entfernung von der Anode fortdauernd änderte. Die Folge hiervon war, daß das Potential fortdauernd schwankte, so daß genaue Messungen nicht möglich waren.

Um dieses zu vermeiden, wurde folgendermaßen verfahren. Wenn bei Belichtung die Entladung an der Flüssigkeitskathode eintrat, so wurden nach Abblendung des Lichtes die beiden Pole der Maschine kurzgeschlossen. Hierdurch wurde erreicht, daß die Kuppe sich beruhigte. Wurden hierauf die Maschinenpole geöffnet, so fand die Entladung wieder an der ersten Funkenstrecke statt.

Über die nach dieser Methode erhaltenen Resultate gibt die nachfolgende Tabelle 1 Auskunft. Unter konzentrierte Lösungen sind stets bei Zimmertemperatur gesättigte Lösungen verstanden.

Tabelle 1.

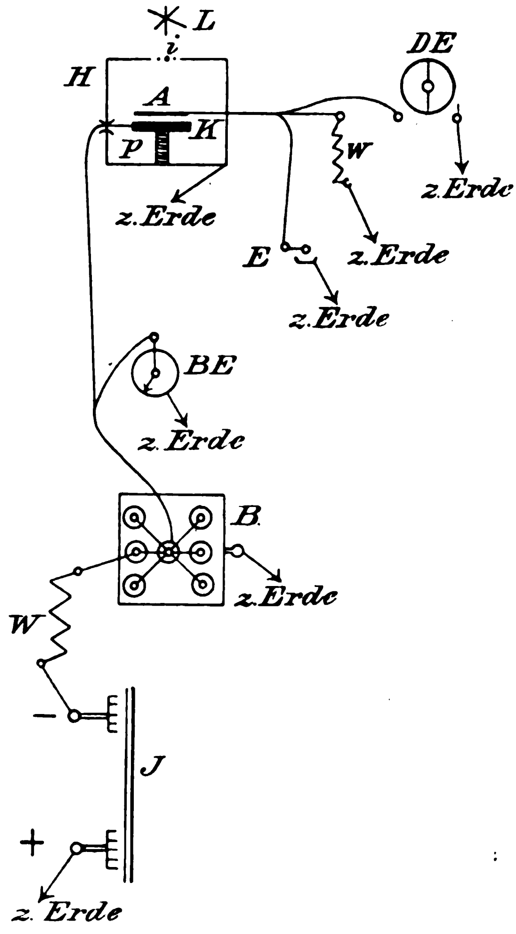
Flüssigkeit	Empfindlichkeit
KNO_3 conc.	stark
KNO_3 verd.	schwach
KNO_2 conc.	stark
KNO_2 verd.	schwach
$Cu(NO_3)_2$ conc.	stark
HNO_3 conc.	—
$CuSO_4$ con.	schwach
Na_2SO_4 conc.	—

Wegen der oben erwähnten Gründe sind die Resultate nicht sehr sicher; die Diskussion derselben soll später nach Besprechung der nach der zweiten Methode gewonnenen Ergebnisse vorgenommen werden.

Methode II.

Wie schon erwähnt wurde, war die zweite Methode der von Herrn Kreusler angewandten nachgebildet. Um sie zur Untersuchung von Flüssigkeiten brauchbar zu machen, mußte sie mehrfach umgeändert werden.

Von einer konstant laufenden Influenzmaschine *I*, die von einem Elektromotor angetrieben wurde, ging die negative Ladung zunächst durch einen großen Widerstand *W* nach der Batterie *B*, die aus sieben Leydener Flaschen bestand. Der Widerstand *W* bestand aus



Figur 1.

einer Jodkadmiumlösung in xylolhaltigem Amylalkohol. Der positive Pol der Maschine war geerdet. Von der Batterie ging die Leitung einerseits zu einem Braunschen Elektrometer *BE* und andererseits zu der Kathode *K*, die von einem Paraffinklotz *p* gestützt wurde. Als Leitung wurden nur blanke Kupferdrähte benutzt, die über Paraffinklötzchen gelegt waren.

Die Kathode *K* und die Anode *A* befanden sich isoliert in einem mit Stanniol ausgeschlagenen Kasten *H*, der geerdet war. Der Deckel des Kastens bestand aus einem Zinkblech, in dessen Mitte, oberhalb der Kathode und Anode, eine runde Öffnung angebracht war, die von einem Netz *i* aus Eisendraht bedeckt wurde. Oberhalb dieses Netzes befand sich die Quarz-Quecksilberlampe *L*. Zwischen der Lampe und dem Netz befand sich eine Blende, durch welche vermittels einer Schnurleitung die Öffnung geschlossen oder geöffnet werden konnte.

Die Kathode bestand zunächst aus einem Kupfer-, Zink- und Eisenblech. Als Anode diente ein oxydierter Eisenring. Von ihr ging eine Leitung zu dem kleinen Widerstand *w*, zu dem Erdkontakt *E* und zu dem einen Binanten des Dolezalekschen Binantenelektrometers mit Spiegelablesung. Der andere Binant hatte Erdverbindung.

Die ganze Leitung war, um sie gegen elektrostatische Einflüsse zu schützen, und um eine gute Isolation des Elektrometers zu ermöglichen, mit Paraffin überzogen und in Bergmannrohre gelegt, die geerdet waren.

Der Widerstand *w* bestand aus einer Jodkadmiumlösung in xylolhaltigem Amylalkohol. Das eine Ende des Widerstandes hatte Erdverbindung. Die Potentialdifferenz, die an seinen beiden Enden herrschte, war ein Maß für die lichtelektrische Empfindlichkeit und für die Stärke des lichtelektrischen Stromes, da der Widerstand konstant blieb.

Der Erdkontakt befand sich in einem elektrostatisch geschützten Kasten, und konnte durch eine Schnur aufgehoben werden.

Als Nadelspannung des Elektrometers dienten 42 Volt, die von einer Akkumulatorenbatterie geliefert wurden. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug für 2 Volt 145 Skalenteile bei einem Abstande der Skala von 1,50 m.

Elektrometer und Batterie waren ebenfalls elektrostatisch geschützt.

Um die angelegte Spannung zu variieren, benutzte ich anfangs die folgende Vorrichtung. Der Maschine wurde eine Funkenstrecke parallel geschaltet, deren beide Pole aus zwei Büschel feiner Nadeln bestanden. Eine bestimmte Menge, der von der Maschine gelieferten Elektrizität, wurde so durch Büschelentladung vernichtet. Durch Veränderung des Abstandes der beiden Büschel wurden verschiedene Potentiale erhalten.

Diese Anordnung bewährte sich jedoch nicht. Da nämlich wegen der zwischen den Büschel sich befindenden ionisierten Luftschicht, die Entladung nicht immer gleichmäßig war, so schwankte auch das Kathodenpotential, so daß einwandsfreie Messungen nicht möglich waren.

Es wurde deshalb folgende Anordnung getroffen:

Ein langer Holzstab, an dem in Abständen von einigen Zentimentern Kupferringe angebracht waren, wurde in Paraffin gebettet. An den Stellen, wo sich die Kupferringe befanden, wurden Vertiefungen im Paraffin bis auf die Ringe gemacht. Diese Vertiefungen wurden mit Quecksilber gefüllt. Das eine Ende des Stabes war mit dem negativen Pol der Maschine verbunden, das andere hatte Erdverbindung. An den beiden Enden des Stabes herrschte so eine Potentialdifferenz zwischen dem Potential der Maschine und dem Potential O der Erde. In die einzelnen Quecksilbernäpfchen wurde der Zuleitungsdraht zu dem Widerstand W eingetaucht, um die verschiedenen Potentiale zu entnehmen. Durch diese Anordnung, die sich sehr bewährte, wurden konstante Spannungen erhalten.

Prüfung der Methode.

Um die Versuchsanordnung zu prüfen, wurden zunächst die Versuche von Kreusler mit Kupfer-, Zink- und Eisenkathoden wiederholt.

Ein Versuch wurde folgendermaßen gemacht:

Nachdem die Kathode ein bestimmtes konstantes Potential, das am Braunschen Elektrometer abgelesen wurde, erhalten hatte, wurde belichtet und der Nullpunkt des Binantenelektrometers festgestellt. Der von der Kathode zur Anode übergehende Strom floß zunächst durch den Erdkontakt E zur Erde ab. Hierauf wurde die Erdleitung unterbrochen, und der Ausschlag des Elektrometers abgelesen.

Von jedem Metall wurden zwei Versuchsreihen gemacht. Die erste Reihe begann bei hohen Spannungen in der Nähe des Funkenpotentials und endete bei dem Potential O. Die zweite begann hierauf sofort mit ansteigenden Potentialen und endete in der Nähe des Entladungspotentials. Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen stimmten wegen der Ermüdung der Kathodenoberfläche nicht überein.

Als Funkenpotential galt die am Braunschen Elektrometer abgelesene Spannung, bei der bei Nichtbelichtung Funken zwischen Kathode und Anode auftraten.

Die Versuchsergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen enthalten.

Tabelle 2. Kupfer.

$F = 5800$ Volt.

V	i	V	i
5300	480	80	42
5100	310	170	51
4900	232	200	58
4600	215	350	62
4100	190	480	65
4000	185	950	73
3000	160	1400	81
2250	135	2200	93
1900	124	2800	102
1680	118	3300	111
1400	105	4200	126
1100	93	4500	135
900	85	5000	156
700	80	5400	210
400	70	5600	462
300	65		
200	62		
150	55		
80	43		
0	0		

Tabelle 3. Zink.

$F = 5800$ Volt.

V	i	V	i
5650	458	80	32
5480	360	150	43
5350	265	300	68
5200	250	400	77
5000	240	650	85
4500	228	1800	123
4000	217	2300	138
3000	192	2800	142
2100	163	3700	171
1700	148	4200	187
1250	129	4500	193
900	112	5000	212
780	108	5400	240
550	93	5600	317
400	88	5700	382
230	65		
200	58		
150	45		
80	32		
0	0		

Tabelle 4. Eisen.

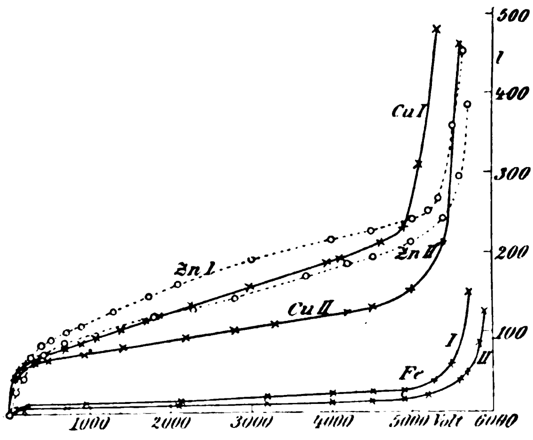
F = 6000 Volt.

V	*i*	*V*	*i*
5700	148	84	3
5500	61	180	7
5300	40	680	9
4900	30	2100	12
4500	28	3200	16
4000	25	4000	18
3200	21	4500	19
2100	16	4900	20
930	12	5200	25
200	10	5600	40
84	5	5750	50
42	2	5830	85
0	0	5900	138

F bedeutet Funkenpotential und *i* gibt die Ausschläge des Elektrometers an.

Die Angaben dieser drei Tabellen sind in Figur 2 graphisch aufgetragen.

Man erkennt aus derselben, wie anfangs der lichtelektrische



Figur 2.

Strom mit steigender Spannung geradlinig zunimmt; darauf bildet sich der Sättigungsstrom aus, der allerdings wegen der Stoßionisation nicht ganz parallel der Abszissenachse verläuft. In der Nähe des Funkenpotentials nimmt die lichtelektrische Empfindlichkeit sehr stark zu.

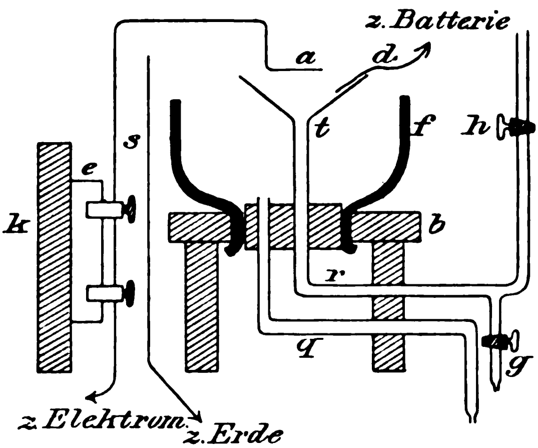
Diese Ergebnisse stimmen mit den Resultaten von Herrn

Kreusler überein; es ist daher die angewandte Versuchsanordnung einwandsfrei.

Untersuchung von Lösungen.

Um stets frische Oberflächen untersuchen zu können, mußte die Kathode umgeändert werden.[8])

In der Durchbohrung des Brettes *b*, Figur 3, das von Siegellackstangen gestützt wurde, ruhte der Hals einer am Boden abgesprengten Flasche *f*. Der Hals der Flasche war mit einem Korken verschlossen. Durch diesen Korken gingen das Zuleitungsrohr *r* des Trichters *t* und das Abflußrohr *q*. An dem Trichter befanden sich drei Ausflußlippen, durch die ein Nachhebern der Flüssigkeitsoberfläche vermieden wurde. Durch den geöffneten Hahn *h* floß die



Figur 3.

Flüssigkeit durch das Rohr *r* in den Trichter *t*. Bei *g* konnte man die Flüssigkeit so lange abfließen lassen, bis keine Luftblasen mehr im Zuleitungsrohr *r* enthalten waren. Diejenige Flüssigkeitsmenge, die an den Ausflußlippen des Trichters übergeflossen war, wurde durch das Rohr *q* abgelassen. Als Flüssigkeitsreservoir diente eine isoliert aufgestellte Mariottesche Flasche, die durch den Hahn *h* mit dem Trichter *t* in Verbindung stand.

Die Anode bestand aus einem Eisendraht *a*, der rechtwinkelig über den Rand des Trichters nach unten gebogen war. Über der Mitte des Trichters hatte er eine ringförmige Gestalt. Der Draht wurde mit zwei Klemmschrauben an dem Eisenblech *e* befestigt, das

in eine Siegellackstange *K* eingelassen war. Auf diese Weise war es leicht möglich, die Entfernung der Anode von der Flüssigkeitsoberfläche zu verändern, um verschiedene Entladungspotentiale zu erhalten. Ferner befand sich zwischen der Flasche *f* und dem Eisenblech *e* ein geerdeter Metallschirm *s* als elektrostatischer Schutz. Die Zuleitung der negativen Elektrizität geschah durch einen dünnen Platindraht *d*, der an einer der Ausflußlippen in die Flüssigkeit tauchte.

Nachdem der Trichter mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt worden war, erhielt diese, um das Funkenpotential festzustellen, so lange eine langsam anwachsende negative Ladung, bis in der Dunkelheit Funken zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Anode auftraten.

Das Potential, bei dem dieses geschah, galt als Funkenpotential und wurde am Braunschen Elektrometer abgelesen.

Die Elektrometerablesungen bei den anderen Potentialen wurden in der gleichen Weise vorgenommen wie bei den Versuchen mit Metallkathoden. Sobald die Kathode ein bestimmtes konstantes Potential erhalten hatte, wurde der Erdkontakt für eine kurze Zeit aufgehoben. Wenn das Elektrometer in Ruhe blieb, wurde die Erdverbindung wieder hergestellt. Hierauf wurde belichtet, und der von der Kathode zur Anode übergehende Strom floß zur Erde ab. Bei hiernach folgender Unterbrechung der Erdverbindung zeigte das Elektrometer den abzulesenden Ausschlag an.

Als Kontrolle für die Richtigkeit der Versuchsanordnung wurde zunächst ein Versuch mit einer lichtelektrisch empfindlichen Flüssigkeit, und zwar mit einer Fuchsinlösung gemacht. Die Ablesung geschah bei dem Potential von 3000 Volt bei verschiedenem Alter der Oberfläche.

Das Ergebnis, das in folgender Tabelle enthalten ist, zeigte, daß die Anordnung fehlerfrei war.

Tabelle 5.

V	i	Alter
3000	75	5 Minuten
3000	123	10 „
3000	168	30 „

Eine Übersicht der Versuchsergebnisse mit den anderen Flüssigkeiten enthalten die folgenden Tabellen. Die Empfindlichkeit des destillierten Wassers war = 0.

Tabelle 6.
Kaliumnitrat, Norm. Lösung.
F = 8100 Volt.

V	i
700	—
3100	—
5600	—
7400	—
7700	—

Tabelle 7.
Kaliumnitrat conc.
F = 7500 Volt.

V	i
800	—
2100	—
5700	—
6500	—
6900	2
7200	3

Bei höheren Potentialen traten Schwankungen des Elektrometers ein, wahrscheinlich weil sich die Flüssigkeit hob.

Die Ablesung bei höheren Potentialen war aus dem gleichen Grunde wie oben nicht möglich. Die Lösung war so stark konzentriert, daß sich am Boden des Trichters Kristalle abgelagert hatten. Die beiden geringen Ausschläge rühren jedenfalls von kleinen ausgeschiedenen Kristallen her.

Untersucht wurden ferner noch Kupfernitrat und Bariumnitrat bei verschiedenen Konzentrationen und bei den verschiedensten Potentialen. Bei Kupfernitrat steigerte ich das Funkenpotential bis zu 9100 Volt; trotzdem trat nicht der geringste lichtelektrische Strom ein. Ich verzichte daher darauf, die erhaltenen Zahlen mitzuteilen.

Resultate.

Die Ergebnisse der beiden Methoden stimmen bei den verdünnten Lösungen miteinander überein, bei den konzentrierten Lösungen ist dieses dagegen nicht der Fall.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Methode die genauere ist, und welche Resultate somit als die richtigen anzusehen sind.

Die erste Methode hat den Vorzug, daß sie auf einfache Weise schnell eine Auskunft über das lichtelektrische Verhalten einer Substanz gibt. Dieses ist aber nur der Fall, bei den in festem Zustande sich befindenden Körpern.

Wie schon erwähnt wurde, ist es sehr schwer, den Abstand zwischen Anode und Flüssigkeitskathode, und somit auch das Entladungspotential, während des Versuches konstant zu halten. Wegen der, durch die Funkenentladungen hervorgerufenen Erschütterungen der Flüssigkeitsoberfläche, ist kaum mit der Möglichkeit eines konstanten Funkenpotentials zu rechnen. Ändert sich dieses aber

während eines Versuches, so sind die Versuchsergebnisse natürlich ungenau und wertlos.

Dieser Nachteil haftet der zweiten Methode nicht an. Wenn sie auch zur Untersuchung fester Körper umständlicher ist als die erste, so bietet sie andererseits das einzige Mittel, flüssige Körper zu untersuchen. Da bei ihr keine Funkenentladungen auftreten, so bleibt die Flüssigkeit in Ruhe, und dadurch das Entladungspotential stets konstant.

Aus diesen Gründen können daher nur die nach der zweiten Methode erhaltenen Resultate als einwandsfrei betrachtet werden.

Es erhebt sich auch die Frage, wie ist das nach der ersten Methode festgestellte verschiedene Verhalten der konzentrierten und verdünnten Lösungen zu erklären. An der Oberfläche findet eine sehr starke Verdunstung statt, was durch die Wärme des Funkens noch beschleunigt wird. Infolgedessen werden die konzentrierten Lösungen sehr bald übersättigt, es scheidet sich feste Substanz aus. Dieses war deutlich bei einer Reihe von Versuchen zu sehen. Auf dies Kristallisieren von fester Substanz führe ich die lichtelektrische Empfindlichkeit zurück. Hieraus erklärt sich, weshalb die verdünnten Lösungen auch nach der ersten Methode unwirksam waren und ferner, daß die dem Salpeter analoge Salpetersäure in wässeriger Lösung lichtelektrisch unempfindlich war.

Aus den Versuchen ergibt sich somit:

„Wahre Lösungen sind bei allen Spannungen lichtelektrisch unempfindlich.“

Wenn man erwägt, daß die von mir untersuchten Stoffe in festem Zustand zum Teil sehr wirksam sind, so läßt sich dieses wohl nur so erklären, daß eine Wasserschicht die Moleküle des gelösten Stoffes umgibt. Aus Versuchen von Stoletow ist bekannt, daß selbst die dünnste Wasserschicht die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle stark herabsetzt. In den wässerigen Lösungen wird diese, die Ionen und Moleküle des gelösten Körpers umhüllende Wasserschicht, wahrscheinlich recht groß sein. Indem sie das durch das Licht abgespaltene Elektron absorbiert oder in anderer Weise verhindert, in die Atmosphäre auszutreten, vernichtet sie die den festen Körpern zukommende lichtelektrische Empfindlichkeit.

Zusammenfassung der Resultate.

Es sind nach zwei verschiedenen Methoden die lichtelektrische Empfindlichkeit einer Reihe von wässerigen Lösungen von Elektro-

lyten untersucht worden. Selbst bei den höchsten Potentialen und bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht konnte keine Spur einer lichtelektrischen Wirkung konstatiert werden.

Wahre Lösungen sind somit stets lichtelektrisch unempfindlich.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institute der Universität zu Münster in Westfalen ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. C. Schmidt, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit ausgeführt habe, und der mir mit Rat und Tat zur Seite stand, bin ich zu sehr großem Danke verpflichtet. Ferner spreche ich Herrn Dr. Matthies für das meiner Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse meinen herzlichsten Dank aus.

Anmerkungen.

1. H. Hertz, Wiedem. Ann. **31.** 983. 1887.
2. E. Wiedemann und H. Ebert, Wiedem. Ann. **35.** 213. 1888.
3. Hallwachs, Wiedem. Ann. **37.** 669. 1889.
4. Cl. Schaefer, Phys. Zeitschr., 6. Jahrg., 1905.
5. O. Rohde, Dissertation Kiel 1906.
6. F. Plogmeier, Zeitschr. f. wiss. Phot. **VIII.**, Heft 5, 1910.
7. H. Kreusler, Dissertation Berlin 1901.
8. Die Versuchsanordnung ist der von F. Plogmeier benutzten nachgebildet. Zeitschr. f. wiss. Phot. **VIII.**, Heft 5, 1910.

Das Funkenspektrum des Indiums.

Von

Otto Schulemann.

I. Historische Einleitung.

Als Kirchhoff und Bunsen im Jahre 1859 auf Grund spektralanalytischer Untersuchungen ihre beiden fundamentalen Gesetze ausgesprochen und damit die Emissionsspektralanalyse auf feste Grundlagen gestellt hatten, konnte bald darauf die Vorzüglichkeit ihrer Methode durch die Auffindung neuer chemischer Elemente erwiesen werden. Denn die ungeheure Empfindlichkeit der spektralanalytischen Reaktionen gestattete eben nun die Feststellung sehr geringer Mengen, die bis dahin der chemischen Analyse vollkommen entgangen waren.

So wies Bunsen selbst im Jahre 1860 zwei neue Elemente, Cäsium und Rubidium, nach; darauf folgte 1862 die Entdeckung des Thalliums durch Crookes und 1863 die Entdeckung des Indiums durch Reich und Richter.

Das Indium kommt in der Natur nur in Begleitung des Zinks vor, und zwar als Sulfid in einigen Blenden. Seine Entdecker wollten zwei Freiberger Erze auf das kurz vorher entdeckte Thallium prüfen. Ein Rückstand, in dem sie das Thallium vermuteten, zeigte aber bei der spektroskopischen Untersuchung keine Spur der für das Thallium charakteristischen grünen Linie, sondern eine bisher unbekannte indigoblaue und eine schwächere, violette Linie. Sie isolierten das neue Element und nannten es nach der Farbe seiner indigoblauen Hauptspektrallinie Indium.

In den nächsten Jahren folgen nun einige Versuche zur genaueren Bestimmung der Lage dieser Linien:

A. Schrötter (1865) bestimmt sie nach der alten Kirchhoffschen Skala und J. Müller (1865) setzt die Wellenlänge der blauen Indiumlinie zu 455 $\mu\mu$ mit Hilfe eines Gitters sehr ungenau fest.

Cl. Winkler (1867) findet dann bei seinen Untersuchungen über Indium, daß bei Einbringen desselben in eine Wasserstoffflamme außer den bisher bekannten noch zwei blaue Linien auftreten; einen Versuch, die Linien durch Messung festzustellen, führt er nicht aus.

E. Cappel (1870) weist bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über den Temperatureinfluß auf die Empfindlichkeit der Spektralanalyse bei dem Funken nach Lösung noch $^1/_{90000}$ mg Indium nach. Regelrechte Messungen der Indiumlinien führt erst R. Thalén (1868) aus; er bestimmt im Funkenspektrum zwischen Indiumelektroden die Hauptlinien zu 451,1 λ und 410,1 λ und findet dazu als dritte Linie 453,1 λ.

Lecoq de Boisbaudran (1874) erhält bei Indiumsalz in Lösung zwei für Indium „äußerst charakteristische, brillante Linien", nämlich die 451,1 λ und 410,1 λ (nach Thalén). Bei diesen beiden Linien sehen J. N. Lockyer und W. Ch. Roberts (1875) die Erscheinung der Selbstumkehr.

Bestätigt wird diese Selbstumkehr später durch G. D. Liveing und J. Dewar (1878) bei ihrem Verfahren, die Substanzen in das Innere von Kalkstein- oder Kohleblöcken von sehr hoher Temperatur zu bringen.

A. W. Clayden und Ch. T. Heycock (1876) messen schon außer den beiden Hauptlinien 14 weitere im langwelligen Teile des Funkenspektrums.

J. L. Schönn (1880) stellt zum erstenmal 8 ultraviolette Linien

fest; aber diese werden nicht in Wellenlängen ausgedrückt, sondern angegeben nach der Winkelmessung beim Auffall der Strahlen auf ein Prisma; auch photographiert er sie nicht, sondern macht sie auf eigene Art sichtbar dadurch, daß er sie auf einem mit schwefelsaurem Chinin getränkten Papier auffängt.

Bald darauf photographiert W. N. Hartley (1882) denselben Teil des Funkenspektrums und durchmißt ihn zusammen mit E. Adeney (1884). Ihre Messungen sind zwar umfangreich, aber sehr wenig zuverlässig; in den Tabellen meiner Arbeit sind sie zum Vergleich aufgeführt.

H. Kayser und C. Runge (1892) unterwerfen das Indiumspektrum — allerdings nur das linienärmere Bogenspektrum — einer sehr genauen Untersuchung und stellen die Gesetzmäßigkeiten desselben auf.

Die schon erwähnten Messungen von Hartley und Adeney werden von F. Exner und E. Haschek (1899) wiederholt und die Wellenlängen mit viel größerer Genauigkeit bestimmt; ihre Ergebnisse dienen ebenfalls zum Vergleich in meinen Tabellen.

Zur Kenntnis des langwelligen Teiles des Indium-Funkenspektrums geben noch nennenswerte Beiträge: A. Hagenbach und H. Konen (1905), die zugleich auch schöne Aufnahmen des Spektrums veröffentlichen, und außerdem M. Eder und E. Valenta (1909) mit ihrer Messung einer Reihe von Linien vom blauen bis roten Bereich (s. Tabellen).

Alle bisherigen spektralanalytischen Untersuchungen des Indiumfunkens leiden an großer Unzulänglichkeit und die Bestätigung der Vermutung, daß das Indium ein viel linienreicheres Spektrum habe als es bis jetzt bekannt war, ist wahrscheinlich wegen der Kostbarkeit des Materials und der Schwierigkeit, es unter für das Spektrum günstigen Bedingungen in den Funken zu bringen, noch nicht erbracht worden.

Mit der vorliegenden Arbeit, die ihre Entstehung einer werten Anregung von Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser verdankt, glaube ich eingehendere Kenntnis von dem Spektrum des seltenen Indiums geben zu können.

II. Versuchsanordnung und photographische Aufnahmen.

Zu meinen Untersuchungen benutzte ich reines, metallisches Indium, das von der Merckschen Fabrik in Darmstadt geliefert

wurde. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Metalls (ca. 155° C) war es natürlich ausgeschlossen, beide Elektroden der senkrecht stehenden Funkenstrecke aus Indium darzustellen, da die obere sofort abgeschmolzen wäre. Als obere Elektrode benutzte ich deshalb einen Kohlestab von 3 mm Durchmesser.

Nach längeren Versuchen erwies sich folgende Konstruktion für die untere Metallelektrode am zweckmäßigsten:

Ein kleines Porzellannäpfchen erhielt in seinem Boden eine Zuführung von dickem Messingdraht; das Näpfchen wurde mit flüssigem Indium gefüllt, das dann darin erkaltete. Beim Übergang des Funkens bildete sich erst auf der Metalloberfläche eine oxydische graue Haut, die wahrscheinlich aus Indiumoxydul bestand. Bei weiterem Funkenübergang wurde die Haut gelblich und dann wieder dunkler; es hatte sich das Oxyd gebildet, das bei den hohen Temperaturen flüchtig ist. Nach etwa einer Viertelstunde zeigte sich der eigenartige Vorgang, daß sich die oxydische Haut an der Stelle, wo der Funke dauernd schlug, stärker zusammenzog und sich allmählich bis zu einer Höhe von 0,5—0,7 cm über der Oberfläche zu einer dünnen Säule auftürmte. Dadurch wurde am Rande des Näpfchens die Haut so dünn, daß sie platzte, und das Indiummetall bisweilen herausspritzte. Zur Vermeidung dieses störenden Vorganges wurde die entstandene Auftürmung mittels eines Kohlestabes wieder platt gedrückt. Die andauernde Wiederholung der Erscheinung machte eine ständige Überwachung der Elektrode zur Notwendigkeit.

Zur Erzeugung des Funkens diente ein Induktionsapparat mit Hammerunterbrecher von ca. 25 cm Funkenlänge, den ich aber nicht mit Gleichstrom beschickte wegen der bei längerer Benutzung immer auftretenden Unregelmäßigkeit der Unterbrechung infolge einer sich am Kontakt bildenden Oxydschicht. Ich schloß also den Unterbrecher kurz und benutzte als Primärstrom einen Wechselstrom von 6 Ampère bei 100 Volt Spannung, den eine Wechselstrommaschine lieferte. Der sekundäre Strom hatte vielleicht 50000 Volt Spannung und wurde durch 5 Leydener Flaschen von je 0,0025 Mikrofarad Kapazität kondensiert. Außerdem war in den sekundären Stromkreis eine Funkenstrecke von 2 mm eingeschaltet, die den Elektrodenfunken noch lichtstärker zu machen schien. Bei der geeignetsten Entfernung der Elektroden von 5 mm erhielt ich einen stark knatternden, intensiven Funken von bläulich-violettem Licht.

Zu den photographischen Aufnahmen stand mir ein Rowlandsches Konkavgitter von 3,15 m Krümmungsradius zur Verfügung; seine Dispersion ist derart, daß auf 1,8 mm der photographischen Platte 10 Å.-E. entfallen. Es wurden wegen der verhältnismäßig starken Krümmung der Kassette besonders dünn angefertigte orthochromatische Schleussnersche Gelatineemulsionsplatten benutzt, die ich zu Aufnahmen im roten Spektralbereich mit Isokollösung von der Farbenfabriken A.-G. vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, selbst sensibilisierte.

Die scharfe Justierung des Gitters geschah auf photographischem Wege mit einem Eisenbogenlicht.

Meine Spektralaufnahmen umfassen den Bereich von 2000 bis 7600 Å.-E. und wurden so eingerichtet, daß sie sich teilweise überdecken.

Das Indiumfunkenlicht passierte eine Glas- bzw. Quarzlinse, die ein möglichst scharfes Bild des Funkens auf dem Gitterspalt entwarf. Im Bereich von 2000—3500 Å.-E. wurde die Quarzlinse, von 3500—5400 A.-E. die Glaslinse und bei noch größeren Wellenlängen außerdem ein planparalleles Absorptionsgefäß mit verdünnter Kaliumbichromatlösung zur Absorption des überlagernden Spektrums II. Ordnung in den Strahlengang eingeschaltet.

Die Expositionszeit schwankte zwischen den ziemlich weiten Grenzen von 2 Stunden im ultravioletten und 12 Stunden im roten und ultraroten Spektralbereich.

Als Vergleichsspektrum wurde nach jeder Aufnahme bei halbabgeblendetem Spalt das Eisenbogenspektrum auf die Platte entworfen. So erreichte ich, daß die halbdurchgehenden Eisenlinien in scharfe Spitzen ausgezogen waren, die nachher die Genauigkeit der Ausmessung sehr erhöhten. Für die Funkenaufnahmen von 5400 A.-E. an aufwärts diente zum Vergleich der violette Teil des Eisenspektrums II. Ordnung. Hierdurch kommt eine Ungenauigkeit in die Messung hinein, denn infolge von Unregelmäßigkeiten in der Furchung des Gitters fällt eine Linie I. Ordnung mit der ihr theoretisch entsprechenden doppelter Wellenlänge der II. Ordnung nicht vollkommen zusammen. Der entstehende Fehler übersteigt aber die für die angewandte Dispersion anzunehmende Fehlergrenze von wenigen Hundertsteln einer Angströmschen Einheit nicht, wie sich aus einem Vergleich eines Teiles der erhaltenen Wellenlängen mit den durch Ausmessung derselben Linien einer zweiten überdeckenden

Platte, der das Eisenspektrum I. Ordnung zugrunde lag, festgestellten Werten ergab.

III. Bestimmung der Wellenlängen.

a) Meßmethode, Bemerkungen über die Genauigkeit der Messung, den Charakter der Linien und die Verunreinigungen.

Die Ausmessung der erhaltenen photographischen Aufnahmen führte ich auf der im Bonner Physikalischen Institut aufgestellten Teilmaschine von Prof. Kayser nach der von demselben angegebenen Methode*) aus. Als Eisennormalen benutzte ich die von Fabry und Buisson angegebenen, von 4282,408 Å.-E. an aufwärts nahm ich als Wellenlängen der Normalen das Mittel aus den Fabry- und Buissonschen Bestimmungen und den kürzlich veröffentlichten Werten von Eversheim an. Bei der Messung, die jedesmal zwischen zwei aufeinander folgenden Normalen vorgenommen wurde, wurde vorwärts und wieder zurück gemessen; außerdem wurde nach einmaligem Hin- und Hergang die Schraube um 180° gedreht und die Normale neu eingestellt, so daß der periodische Fehler der Schraube eliminiert wurde. Das Mittel aus den Ablesungen nach zweimaligem Hin- und Hergang war die erste Messung. In gleicher Weise wurde eine zweite Messung ausgeführt und der Mittelwert der sich aus den beiden Messungen ergebenden Wellenlängen als definitive Wellenlänge bezeichnet. Wichen für eine Linie die Wellenlängen nach den beiden Messungen um mehr als 0,05 Å.-E. voneinander ab, so wurde eine dritte und vierte Messung vorgenommen und das Mittel aus den vier Messungen als endgültiger Wert angesehen. Den mittleren Wert der Abweichung der aus den verschiedenen Messungen erhaltenen Wellenlängen glaube ich als Fehlergrenze bezeichnen zu können und habe sie meinen Tabellen in besonderer Rubrik eingereiht. Durchschnittlich beträgt der Fehler nicht mehr als 0,03 Å.-E.; wo diese Grenze überschritten wird, handelt es sich um besonders breite und verwaschene Linien, die selbst bei peinlichster Einstellung keine genauere Bestimmung zuließen. Die Linien mit kleineren Wellenlängen als 2373,737 Å.-E., der niedrigsten Fabry- und Buissonschen Wellenlängennormalen, können keinen Anspruch auf Genauig-

*) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I, Kap. V, § 567 und Kap. VI, § 630.

keit erheben, da sie nur durch Extrapolation bestimmt werden konnten.

Die Intensitäten habe ich nach subjektiver Schätzung angegeben, die Zahlen sind deshalb nur sehr wenig einwandfrei. Die Zahl 7 bezeichnet die stärksten, 1 die schwächsten unter der Lupe kaum erkennbaren Linien.

Was den Charakter der Indiumlinien betrifft, so haben die meisten unscharfe Ränder, aber so, daß das Intensitätsmaximum als dunkler Kern noch gut erkennbar ist. Diesen Linien habe ich keine besonderen Bemerkungen angefügt. Größere Unschärfen habe ich abgestuft von „unscharf" bis „sehr verschwommen", wo bei ziemlicher Breite der Linie ein sichtbares Intensitätsmaximum nicht mehr auftritt.

Durch die angewandte Kohleelektrode traten natürlich auch Kohlelinien in dem Spektrum auf; ich habe diese wenigen Linien mitgemessen und in den Bemerkungen durch ein C kenntlich gemacht. Unter den von mir gemessenen Linien konnten sich auch solche befinden, die von Verunreinigungen der Elektroden, des Indiums und der Kohle, herrührten. Zwecks Isolierung der möglichen Verunreinigungen des Indiums habe ich meine Wellenlängen mit den Spektren von Tl, Sn, Cu und Zn verglichen; auf Verunreinigungen der Kohle habe ich durch einen Vergleich mit den Spektren von Al, Ba, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Li, Sr, Mn, Si und Ti geprüft. Ich konnte einige Linien als wahrscheinlich von Ca, Fe, Cu, Sn, Si und Mg herrührend in den Tabellen bezeichnen; etwaige Verunreinigungen durch die übrigen angegebenen Elemente konnte ich nicht feststellen.

Die in allen Spektren mehr oder weniger auftretenden Luftlinien habe ich auch in meinen Tabellen zu identifizieren versucht. Dem Vergleich legte ich zugrunde die in H. Kaysers Handbuch der Spektroskopie V, S. 35—44, zusammengestellten Ergebnisse der bisherigen Erforschung des Luftspektrums. Außerdem zog ich im Bereich von 4189,831 Å.-E. abwärts die kürzlich veröffentlichten, ebenfalls im Bonner Physikalischen Institut ausgeführten Luftlinienbestimmungen meines Kollegen Fr. L. Wagner zum Vergleich heran. Ebenso glaubte ich von 4650,96 Å.-E. aufwärts die von Eder und Valenta (1909) ihren Wellenlängenmessungen von Funkenspektren vorausgeschickten Luftlinientabellen berücksichtigen zu müssen. Die Luftlinien sind in den Tabellen mit L bezeichnet.

b) Tabellen der Wellenlängen.

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Schulemann			
		Wellen-längen	Fehler-grenze	Inten-sität	Bemerkungen
2264,4	2265,11	2265,12	0,13	3	
78,0	—	—			
87,8	—	88,15	0,11	2	
89,3	—	—			
—	—	97,09	0,14	4	C, halb durchgehend, unscharf
2306,9	2306,20	2306,14	0,08	4	
—	—	12,93	0,13	2	unscharf
—	—	18,33	0,15	1	sehr unscharf
32,2	—	—			
51,3	50,84	50,73	0,05	2	
53,8	—	—			
55,4	—	—			
55,8	—	—			
57,0	—	—			
70,7	—	—			
81,0	—	82,17	0,02	2	Fe?, ziemlich scharf
85,9	—	—			
88,0	—	—			
89,8	—	—			
97,6	—	95,66	0,09	2	L, sehr unscharf
—	—	99,53	0,06	1	unscharf
2403,5	—	2404,87	0,06	2	L?, unscharf
—	—	10,90	0,02	2	ziemlich scharf
16,3	—	15,37	0,01	1	unscharf
—	—	17,68	0,005	1	
22,8	—	20,60	0,015	1	
23,2	—	—			
—	—	24,86	0,035	1	L, unscharf
28,6	—	—			
29,0	—	28,38	0,01	2	ziemlich scharf
31,0	—	—			
33,6	—	—			
—	—	38,75	0,08	2	unscharf
43,7	—	—			
47,4	—	—			
—	—	49,14	0,01	1	verschwommen
—	—	55,66	0,008	2	
60,3	—	—			
60,8	—	—			
62,5	—	—			
68,4	—	66,47	0,02	1	unscharf
70,2	—	—			
78,3	—	75,56	0,000	7	scharf
85,1	—	—			
85,5	—	—			
92,7	—	—			
—	—	95,96	0,02	1	verschwommen
—	—	97,20	0,01	2	unscharf
—	—	2505,04	0,01	1	halb durchgehend
—	—	07,35	0,03	5	L, halb durchgehend
—	—	08,36	0,02	5	C, halb durchgehend
—	—	10,41	0,05	3	

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Schulemann			
		Wellen-längen	Fehler-grenze	Inten-sität	Bemerkungen
—	—	2512,15	0,01	5	C, halb durchgehend
—	—	14,64	0,04	1	
—	—	16,43	0,07	2	Si?, sehr unscharf
2520,9	—	19,41	0,04	1	unscharf
—	—	21,64	0,07	1	sehr unscharf
—	—	24,20	0,03	1	Si?, unscharf
27,1	—	28,17	0,08	2	sehr unscharf
—	—	41,62	0,05	1	sehr unscharf
45,8	—	—			
54,1	—	—			
59,5	2560,05	60,22	0,05	4	scharf
64,7	—	—			
—	—	73,22	0,03	1	ziemlich scharf
86,6	—	—			
91,0	—	—			
2600,2	2602,0	99,52	0,05	1	Fe?, unscharf
02,5	—	2601,90	0,02	1	unscharf
10,8	—	12,01	0,04	1	
—	—	14,29	0,01	1	
31,2	—	30,94	0,04	1	sehr unscharf
—	58,7?	—			
2706,4	—	—			
09,3	2710,39	2710,31	0,03	5	verschwommen
12,9	14,1	14,00	0,02	2	ziemlich scharf
27,0	—	—			
38,1	-	39 84	0,01	1	L
—	—	46,55	0,03	1	Fe?, unscharf
50,7	—	48,74	0,01	2	ziemlich scharf
52,8	54,03	53,98	0,01	3	
—	—	55,85	0,03	1	Fe?, unscharf
—	—	75,59	0,02	1	
—	—	95,57	0,01	1	Mg?, unscharf
—	—	2802,03	0,005	2	
—	—	03,18	0,04	1	sehr unscharf
—	—	23,99	0,04	2	unscharf
2832,1	—	33,10	0,03	2	unscharf
36,0	—	35,97	0,01	2	
39,2	—	38,87	0,04	4	C, halb durchgehend, unscharf
—	—	39,99	0,02	1	
57,1	—	58,32	0,015	1	L?, unscharf
—	—	73,50	0,01	1	ziemlich scharf
—	—	81,61	0,03	2	
—	—	84,08	0,03	1	unscharf
89,8	2890,35	90,24	0,01	4	
2932,3	2932,73	2932,62	0,02	5	ziemlich scharf
40,8	41,39	41,21	0,015	6	verschwommen
56,1	—	57,16	0,005	2	
—	—	59,72	0,015	1	unscharf
82,3	83,01	83,04	0,03	4	
—	—	83,99	0,005	2	ziemlich scharf
—	—	3004,44	0,01	1	
3008,0	3008,30	08,30	0,005	6	unscharf
—	—	17,78	0,04	2	unscharf
—	—	20,90	0,02	1	unscharf
—	—	23,39	0,03	2	

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Schulemann			
		Wellenlängen	Fehlergrenze	Intensität	Bemerkungen
—	—	3024,81	0,04	2	L, sehr unscharf
—	—	34,16	0,02	1	Sn?, unscharf
—	—	35,61	0,017	1	ziemlich scharf
3038,7	3039,45	39,36	0,002	7	
—	—	43,40	0,015	2	
47,0?	—	46,93	0,02	2	
—	—	47,93	0,004	2	ziemlich scharf
—	—	51,18	0,02	1	unscharf
—	—	59,18	0,05	2	L, sehr unscharf
—	—	67,73	0,005	2	
—	—	92,61	0,01	1	verschwommen
—	—	3121,55	0,02	2	ziemlich scharf
—	—	30,23	0,03	1	unscharf
—	—	32,93	0,005	2	
—	—	35,36	0,007	3	L?
—	—	39,31	0,015	3	unscharf
3148,6	—	—			
59,7	—	58,78	0,02	2	ziemlich scharf
—	—	68,23	0,002	1	unscharf
74,1	—	75,03	0,02	2	Sn?, ziemlich scharf
—	—	79,67	0,008	1	Ca?
86,2	3187,15	87,03	0,016	5	scharf
3236,2	—	3237,18	0,02	5	verschwommen, halb
—	—	38,73	0,025	2	unscharf
46,1	—	47,61	0,01	6	Cu?, halb durchgehend
—	—	50,37	0,005	4	verschwommen
—	—	51,88	0,02	1	unscharf
55,5	3256,22	56,03	0,02	7	verschwommen
57,8	58,64	58,55	0,01	6	verschwommen
—	—	61,08	0,015	5	unscharf
—	—	62,39	0,005	1	Sn?
—	—	65,31	0,005	2	ziemlich scharf
—	—	67,28	0,015	1	unscharf
—	—	74,02	0,01	6	Cu?, unscharf
—	—	80,70	0,000	2	scharf
—	—	83,81	0,002	1	
—	—	85,80	0,02	2	verschwommen
—	—	88,60	0,04	2	verschwommen
—	—	93,82	0,02	1	unscharf
—	—	99,16	0,01	1	ziemlich scharf
—	—	3301,90	0,02	2	L, verschwommen
—	—	06,13	0,01	1	verschwommen
—	—	08,03	0,02	1	unscharf
—	—	11,17	0,01	1	
—	—	12,57	0,02	1	L, unscharf
—	—	18,87	0,004	3	L?, verschwommen
—	—	20,81	0,04	3	L, verschwommen
—	—	25,44	0,005	2	schwach verschwommen
—	—	29,65	0,04	6	verschwommen
—	—	31,92	0,03	5	L
—	—	36,26	0,05	2	verschwommen
—	—	41,11	0,03	1	unscharf
—	—	42,50	0,03	1	unscharf
—	—	44,62	0,05	1	sehr unscharf
—	—	50,98	0,04	1	ziemlich scharf

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Schulemann			
		Wellen-längen	Fehler-grenze	Inten-sität	Bemerkungen
—	—	3354,05	0,005	5	L?, verschwommen
3359,5	—	58,74	0,04	3	verschwommen
—	—	60,85	0,02	3	C, unscharf
—	—	65,78	0,04	4	verschwommen
—	—	67,29	0,04	6	verschwommen
—	—	70,64	0,005	2	unscharf
—	—	70,90	0,01	1	L, unscharf
—	—	74,15	0,01	4	verschwommen
—	—	77,28	0,005	5	L?
—	—	82,99	0,03	1	unscharf
—	—	90,35	0,02	7	L?, verschwommen
—	—	3403,70	0,02	7	ziemlich scharf
—	—	08,29	0,05	5	L, verschwommen
—	—	37,35	0,02	7	L, verschwommen
—	—	44,17	0,01	1	unscharf
—	—	51,28	0,01	3	unscharf
—	—	54,73	0,02	2	
—	—	61,57	0,03	1	L?, unscharf
—	—	66,24	0,002	7	ziemlich scharf
—	—	67,66	0,02	5	unscharf
—	—	71,49	0,02	3	verschwommen
—	—	76,92	0,01	1	unscharf
—	—	78,66	0,05	1	unscharf
—	—	80,16	0,04	2	
—	—	91,98	0,05	3	L, verschwommen
—	—	3503,54	0,01	1	ziemlich scharf
—	—	11,18	0,01	1	verschwommen
—	—	14,67	0,015	1	verschwommen
—	—	35,71	0,04	4	unscharf
—	—	42,82	0,02	2	verschwommen
—	—	46,83	0,003	2	
—	—	61,07	0,005	1	verschwommen
—	—	70,39	0,02	1	L?, unscharf
—	—	72,78	0,01	3	unscharf
—	—	77,25	0,01	2	L?, verschwommen
—	—	81,31	0,01	1	Fe?, unscharf
—	—	83,85	0,04	5	Cy, verschwommen
—	—	85,86	0,02	5	Cy, verschwommen
—	—	88,80	0,03	1	ziemlich scharf
—	—	90,33	0,03	5	Cy, verschwommen
—	—	94,66	0,02	2	L?, verschwommen
—	—	3602,88	0,03	2	unscharf
—	3610,60?	10,51	0,03	7	verschwommen
—	11,20?	—			
—	—	12,88	0,04	6	unscharf
—	—	14,53	0,04	1	unscharf
—	—	31,73	0,01	1	ziemlich scharf
—	33,27?	—			
—	—	37,90	0,03	1	unscharf
—	—	39,61	0,03	6	L?, unscharf
—	—	71,51	0,04	1	unscharf
—	—	83,52	0,02	6	
—	—	3702,89	0,05	2	L, verschwommen
—	—	07,26	0,01	2	verschwommen
—	3710,45?	—			

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Schulemann			
		Wellen-längen	Fehler-grenze	Inten-sität	Bemerkungen
—	—	3712,86	0,03	5	L?, verschwommen
—	—	27,35	0,01	7	L, verschwommen
—	—	29,31	0,05	2	L, verschwommen
—	—	39,96	0,01	2	unscharf
—	—	49,51	0,005	7	L, stark verschwommen
—	—	54,32	0,04	2	verschwommen
—	—	59,89	0,03	2	unscharf
—	—	71,25	0,03	1	verschwommen
—	3774,49?	—			
3794,8	—	—			
3834,7	3835,2	3835,19	0,01	6	stark verschwom., halb
40,5	—	42,69	0,05	2	verschwommen, halb
52,8	—	53,36	0,04	5	verschwommen, halb
—	—	3907,77	0,015	1	unscharf
—	—	12,81	0,04	6	verschwommen
—	—	15,26	0,02	1	ziemlich scharf
—	—	20,54	0,04	7	C?, verschwommen
—	—	31,11	0,05	2	unscharf
—	—	36,79	0,02	7	unscharf
—	—	41,33	0,03	2	verschwommen
—	—	47,48	0,003	3	L, unscharf
—	—	49,69	0,01	1	unscharf
—	—	56,25	0,06	5	verschwommen
—	—	57,46	0,01	6	verschwommen
—	—	62,58	0,04	2	unscharf
—	—	69,13	0,02	6	unscharf
—	—	73,64	0,04	7	verschwommen
—	—	82,85	0,01	4	L?, unscharf
—	—	90,04	0,04	1	L, stark verschwommen
—	—	95,16	0,02	7	L?, ziemlich scharf
—	—	4014,15	0,04	1	stark verschwommen
4025,6	—	24,83	0,05	2	
32,7	—	33,05	0,05	5	stark verschwommen
—	—	35,19	0,06	2	L, stark verschwommen
—	—	41,45	0,02	4	L?, stark verschwommen
—	—	57,86	0,03	6	ziemlich scharf
63,5	—	62,86	0,05	2	stark verschwom., halb
—	—	69,93	0,04	5	L?, verschwommen
71,6	—	72,40	0,06	5	L?, verschwommen
—	—	75,94	0,04	6	L, verschwommen
—	—	79,00	0,03	1	L?, unscharf
—	—	85,18	0,02	2	L, verschwommen
—	—	93,02	0,04	2	L, verschwommen
—	—	97,03	0,04	5	stark verschwommen
4101,3	4102,01	4101,82	0,02	7	verschwommen
—	—	03,45	0,03	2	unscharf
—	—	04,97	0,02	2	L, unscharf
—	—	07,46	0,04	1	ziemlich scharf
—	—	10,82	0,03	2	L?, unscharf
—	—	12,24	0,03	2	unscharf
—	—	19,31	0,02	5	verschwommen
—	—	20,64	0,03	2	unscharf
—	—	21,86	0,03	2	unscharf
—	—	24,00	0,02	2	L, unscharf
—	—	32,92	0,002	2	L, unscharf

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Schulemann			
		Wellen-längen	Fehler-grenze	Inten-sität	Bemerkungen
—	—	4133,76	0,04	2	L, verschwommen
—	—	45,98	0,01	5	L?, verschwommen
—	—	53,53	0,01	4	unscharf
—	—	58,08	0,01	2	unscharf
—	—	69,39	0,02	1	ziemlich scharf
—	4177,69?	76,47	0,01	2	unscharf
—	—	80,85	0,04	2	
—	—	85,65	0,02	5	L?, verschwommen
—	—	89,93	0,02	6	L, verschwommen
—	—	96,99	0,01	4	scharf
—	—	99,67	0,004	1	unscharf
—	—	4206,76	0,05	2	sehr verschwommen
—	—	15,90	0,01	5	scharf
—	—	23,57	0,06	2	verschwommen
—	—	26,76	0,04	2	Ca?, unscharf
—	—	28,75	0,005	3	L?, sehr verschwommen
—	—	36,73	0,01	4	sehr verschwommen
—	—	41,71	0,02	4	sehr verschwommen
—	—	45,33	0,01	2	verschwommen, halb
4253,1	—	53,88	0,04	5	stark verschwom., halb
—	—	66,58	0,01	5	C, verschwommen, halb
—	—	76,00	0,02	2	unscharf
—	—	77,99	0,000	2	
—	—	88,92	0,03	1	ziemlich scharf
—	—	4303,87	0,02	1	
—	4309,82?	—			
—	—	17,09	0,01	5	unscharf
—	—	19,63	0,03	5	unscharf
—	—	25,70	0,04	2	unscharf
—	—	27,47	0,02	2	
—	—	31,00	0,03	2	unscharf
—	—	31,95	0,03	2	unscharf
—	—	36,82	0,01	4	ziemlich scharf
—	—	45,55	0,01	4	unscharf
—	—	47,43	0,005	2	unscharf
—	—	47,98	0,02	2	L, unscharf
—	—	49,41	0,01	5	L, verschwommen
—	—	51,37	0,01	4	verschwommen
—	—	66,90	0,02	5	unscharf
—	—	69,24	0,02	2	ziemlich scharf
—	—	71,43	0,04	2	L?, unscharf
—	4375,13?	—			
—	—	79,58	0,01	2	unscharf
—	—	83,76	0,03	2	
—	—	87,00	0,02	1	verschwommen, halb
—	—	89,48	0,004	2	unscharf
—	—	96,14	0,01	1	L, unscharf
—	—	4401,15	0,04	2	unscharf
—	—	07,17	0,01	1	
—	—	14,79	0,02	6	verschwommen
—	—	15,69	0,01	4	verschwommen
—	—	16,95	0,03	5	verschwommen
—	—	25,97	0,02	2	L?, unscharf
—	—	30,10	0,000	1	unscharf
—	—	32,84	0,02	3	sehr verschwommen

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Eder u. Valenta	Schulemann			
			Wellen-längen	Fehler-grenze	Inten-sität	Bemerkungen
—	—	—	4443,47	0,01	2	ziemlich scharf
—	—	—	46,97	0,02	7	stark verschwommen
—	—	—	52,59	0,02	3	L?, unscharf
—	—	—	60,11	0,01	2	unscharf
—	—	—	65,40	0,02	3	L, verschwommen
—	—	—	67,93	0,01	2	unscharf
—	—	—	69,26	0,04	2	unscharf
—	—	—	77,73	0,005	3	L?, verschwommen
—	—	—	81,87	0,03	2	L, ziemlich scharf
—	—	—	87,36	0,03	2	unscharf
—	—	—	93,79	0,03	1	ziemlich scharf
—	—	—	99,35	0,01	1	unscharf
—	—	—	4505,42	0,03	2	unscharf
—	—	—	07,67	0,02	3	unscharf
—	—	4511,20	—			
4510,2	4511,55	11,47	11,37	0,03	7	breit, stark verschw.
—	—	—	14,85	0,02	2	unscharf
—	—	—	17,42	0,02	2	unscharf
—	—	—	23,57	0,04	2	unscharf
—	—	—	30,06	0,02	4	verschwommen
—	—	—	35,50	0,01	2	unscharf
—	—	—	45,08	0,04	2	L, verschwommen
—	—	—	52,70	0,06	2	L?, stark verschw.
—	—	—	64,97	0,01	2	unscharf
—	—	—	76,13	0,02	3	unscharf, halb
—	—	—	79,32	0,03	2	unscharf
—	—	—	90,95	0,02	6	verschwommen
—	—	—	93,69	0,03	2	unscharf
—	—	—	96,11	0,02	5	verschwommen
—	—	—	4601,50	0,01	6	verschwommen
—	—	—	07,14	0,02	7	verschwommen
	Hagenbach u. Konen					
—	—	—	09,23	0,005	2	ziemlich scharf
—	—	—	12,17	0,01	6	zieml. scharf, halb
—	—	—	13,91	0,02	5	verschwommen
—	—	—	21,38	0,02	6	verschwommen
—	—	—	25,74	0,01	5	unscharf, halb
—	—	—	30,58	0,03	7	verschwommen
—	—	—	33,97	0,01	2	L?, zieml. scharf
4637,0	—	4639,10	38,90	0,02	6	sehr verschw., halb
—	4640	—	40,46	0,02	2	L?, unscharf
—	—	—	41,78	0,02	3	ziemlich scharf
—	—	—	43,08	0,02	6	verschwommen
—	—	—	45,13	0,03	1	unscharf
—	—	—	49,07	0,01	6	verschwommen
—	—	—	50,81	0,03	2	ziemlich scharf
—	—	—	54,41	0,02	1	ziemlich scharf
4655,2	4657	4656,69	56,66	0,01	7	stark verschw., halb
—	—	—	61,55	0,002	5	unscharf
—	—	—	67,28	0,015	2	unscharf
—	—	—	74,06	0,02	1	
—	—	—	76,19	0,03	3	unscharf

Hartley u. Adeney	Hagenbach u. Konen	Eder u. Valenta	Schulemann			
			Wellenlängen	Fehlergrenze	Intensität	Bemerkungen
—	—	—	4678,17	0,01	5	ziemlich scharf
4681,5	4681	4682,07	82,00	0,01	7	stark verschw., halb
—	—	—	86,16	0,02	1	unscharf
—	—	—	96,53	0,01	1	ziemlich scharf
—	—	—	99,22	0,02	4	L?, verschwommen
—	—	—	4701,50	0,02	5	unscharf, halb
—	—	—	03,28	0,03	1	unscharf
—	—	—	05,40	0,02	5	verschwommen
—	—	—	10,17	0,01	2	L, verschwommen
—	—	—	18,38	0,006	2	L, verschwommen
—	—	—	26,93	0,03	1	unscharf
—	—	—	35,89	0,02	1	L?, unscharf
—	—	—	64,44	0,005	1	
—	—	4774,38	74,27	0,02	1	unscharf
—	—	—	79,88	0,02	2	L?, ziemlich scharf
—	—	—	88,28	0,004	5	ziemlich scharf
—	—	—	93,59	0,004	2	unscharf
—	—	—	4800,01	0,01	4	scharf
—	—	—	03,39	0,01	6	sehr verschwommen
—	—	—	06,13	0,04	2	L?, sehr verschw.
—	—	—	10,39	0,02	2	unscharf
—	—	4847,85	—			
—	—	4879,96	—			
—	—	—	95,92	0,01	1	unscharf
—	—	—	4924,82	0,01	1	L
—	—	—	43,12	0,02	1	unscharf
—	—	—	87,43	0,03	2	
—	—	—	91,42	0,03	1	unscharf
—	—	—	94,35	0,02	4	unscharf
—	—	—	5001,38	0,01	7	verschwommen
—	—	—	05,24	0,01	7	L?, verschwommen
—	—	—	07,50	0,02	5	unscharf
—	—	—	10,71	0,02	4	L?, ziemlich scharf
—	—	—	12,01	0,01	2	ziemlich scharf
Clayden u. Heycock						
—	—	—	16,54	0,01	1	L?, unscharf
—	—	—	22,83	0,04	1	unscharf
—	—	—	25,96	0,02	2	unscharf
—	—	—	45,19	0,01	5	verschwommen
—	—	—	85,98	0,005	2	
—	—	—	5172,94	0,03	1	L, unscharf
—	—	—	75,83	0,03	1	unscharf
—	—	—	79,44	0,005	2	scharf
5250	5251	—	5248,52	0,03	2	verschwommen
—	—	5248,80	—			
—	—	—	5338,30	0,01	1	unscharf
—	—	—	80,32	0,04	1	C, unscharf
—	—	—	5453,74	0,02	1	unscharf
—	—	—	63,08	0,01	1	
—	—	—	80,25	0,01	1	unscharf
—	—	—	95,80	0,01	3	L?, verschwommen
—	—	—	5514,45	0,01	2	verschwommen

Clayden u. Heycock	Hagenbach u. Konen	Eder u. Valenta	Schulemann Wellen-längen	Fehler-grenze	Inten-sität	Bemerkungen
—	—	—	5526,45	0,02	2	ziemlich scharf
—	—	—	30,45	0,01	4	unscharf
—	—	—	35,18	0,01	5	verschwommen
—	—	—	40,44	0,01	2	
—	—	—	43,34	0,02	2	unscharf
—	—	—	52,17	0,01	3	breit, sehr verschw.
—	—	—	65,44	0,04	1	unscharf
—	—	—	92,58	0,03	1	unscharf
—	—	—	5609,15	0,02	5	verschwommen
5644	—	—	44,86	0,01	7	breit, verschw., halb
—	—	5645,10	—			
—	—	—	66,55	0,01	7	sehr verschwommen
—	—	66,83	—			
—	—	—	75,95	0,01	6	unscharf
—	—	76,24	—			
—	—	—	79,48	0,01	7	L?, breit, verschw.
—	—	—	86,26	0,02	5	unscharf
—	—	—	5710,73	0,02	5	verschwommen
—	—	5711,04	—			
5722	—	23,58	23,66	0,01	2	unscharf, halb
—	—	—	30,88	0,03	2	L, unscharf
—	—	—	47,76	0,01	1	L
—	—	—	67,74	0,01	2	unscharf
5820	5821	5820,05	5820,08	0,005	4	verschwommen
—	—	—	54,58	0,02	2	sehr verschw., breit
5862	—	—	—			
—	—	—	5890,26	0,02	3	scharf
—	—	—	96,02	0,03	2	scharf
—	—	5904,42	—			
5905	—	—	5905,04	0,01	4	breit, verschwommen
—	—	—	18,54	0,02	3	breit, verschwommen
—	—	5919 ?	—			
5922	—	—	—			
—	—	—	5928,06	0,005	3	L, unscharf
—	—	—	32,08	0,01	5	L, unscharf
—	—	—	41,86	0,02	6	L, sehr unscharf
—	—	—	52,68	0,02	2	L, unscharf
6095	6090	6097,26	6097,02	0,02	2	sehr unscharf, breit
6114	—	—	6117,22	0,005	1	sehr unscharf
—	—	—	72,04	0,01	1	
6193	—	6197,98	98,06	0,02	4	unscharf
—	—	—	6284,40	0,005	1	
—	—	—	6305,34	0,02	1	
—	—	—	79,94	0,03	2	
—	—	—	6438,96	0,01	2	Ca?, sehr unscharf
—	—	—	82,04	0,01	5	
—	—	—	6512,18	0,01	5	sehr unscharf
—	—	—	17,22	0,02	2	
—	—	—	63,76	0,04	3	sehr breit, verschw.
—	—	—	78,16	0,01	3	C, halb, unscharf
—	—	—	82,82	0,02	2	C, halb, unscharf
—	—	—	6610,58	0,01	6	L?, verschwommen
—	—	—	59,90	0,01	1	unscharf
—	—	—	6709,46	0,02	1	
—	—	—	35,56	0,006	1	

Clayden u. Heycock	Eder u. Valenta	Schulemann			
		Wellen-längen	Fehler-grenze	Inten-sität	Bemerkungen
—	—	6755,10	0,05	1	
—	—	81,06	0,01	1	unscharf
—	—	6807,54	0,01	1	
—	—	16,66	0,005	1	scharf
—	—	75,02	0,004	5	unscharf
6906	6891,61	91,28	0,02	3	unscharf
—	—	6902,98	0,005	2	
—	—	32,70	0,01	2	
—	—	35,68	0,01	1	
—	—	51,02	0,01	1	
—	—	7028,50	0,03	1	unscharf
—	—	52,62	0,02	1	
—	—	7130,86	0,02	1	verschwommen
—	—	40,48	0,02	1	verschwommen
—	—	62,46	0,005	1	verschwommen
—	—	67,86	0,02	2	verschwommen
—	—	71,92	0,01	3	unscharf
—	—	81,10	0,01	2	unscharf
—	—	7210,94	0,02	1	
—	—	17,68	0,02	1	
—	—	21,32	0,01	5	ziemlich scharf
—	—	26,08	0,01	2	unscharf
—	—	37,74	0,03	1	verschwommen
—	—	42,92	0,02	1	
—	—	44,12	0,03	1	unscharf
—	—	62,98	0,04	1	unscharf
—	—	79,76	0,03	2	sehr unscharf
—	—	95,60	0,003	1	unscharf
—	—	7302,96	0,01	1	
—	—	67,24	0,02	3	
—	—	7425,82	0,01	3	unscharf
—	—	45,16	0,005	1	
—	—	55,16	0,01	4	sehr unscharf

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Kayser, für seine gütige Anregung, sein freundliches Interesse und Entgegenkommen bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

1) F. Reich u. Th. Richter, Über das Indium. Journ. f. prakt. Chemie **90.** 172—176. 1863.

2) A. Schrötter, Beiträge zur Kenntnis des Indiums. Wien. Anz. 1865. II. 139—140; Journ. f. prakt. Chemie **95.** 441—442.

3) J. Müller, Wellenlänge der blauen Indiumlinie. Pogg. Ann. **124.** 637 bis 638. 1865.

4) Cl. Winkler, Beiträge zur Kenntnis des Indiums. Journ. f. prakt. Chemie **102.** 273—297. 1867.

5) E. Cappel, Über den Einfluß der Temperatur auf die Empfindlichkeit der Spektralreaktionen. Pogg. Ann. **139.** 628—639. 1870.

6) R. Thalén, Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Nova acta reg. soc. sc. Upsal. (3) **6.** 1868.

7) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, Paris 1874.

8) J. N. Lockyer and W. Chandler Roberts, On the absorption-spectra of métals volatilized by the oxyhydrogen flame. Proc. Roy. Soc. **23.** 344—349. 1875.

9) G. D. Liveing and J. Dewar, On the reversal of the lines of metallic vapours. Proc. Roy. Soc. **27.** 132—136 and Proc. Roy. Soc. **28.** 367—372.

10) A. W. Clayden and Ch. T. Heycock, The spectra of Indium. Phil. Mag. (5) **2.** 287—289. 1876.

11) J. L. Schönn, Über ultraviolette Strahlen. Wied. Ann. **9.** 483—92, **10.** 143—48.

12) W. N. Hartley, Note on certain photographs of the ultra-violet spectra of elementary bodies. Journ. chem. soc. **41.** 84—90. 1882. — Photographs of the spark spectra of twenty-one elementary substances. Trans. Roy. Dublin Soc. (2) **1.** 231—238. 1883.

13) W. N. Hartley and W. E. Adeney, Measurements of the wave-lengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances. Phil. Trans. **175.** I. 63—137. 1884.

14) H. Kayser u. C. Runge, Über die Spektren der Elemente. 6. Abschn. Abhandl. Berl. Akad. 1892. Wied. Ann. **48.** 126—149.

15) F. Exner u. E. Haschek, Über die ultravioletten Funkenspektra der Elemente. Wien. Ber. **108.** IIa. 1071—1121. 1899.

16) A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas der Emissionsspektra. Jena 1905.

17) J. M. Eder u. E. Valenta, Wellenlängenmessungen im roten Bezirke der Funkenspektren. Wiener Ber. **118.** IIa. 511—524 u. 1077—1100. 1909.

18) F. Exner u. E. Haschek, Wellenlängen-Tabellen. Leipzig u. Wien 1902.

19) Fr. L. Wagner, Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft. Dissertation. Bonn 1911.

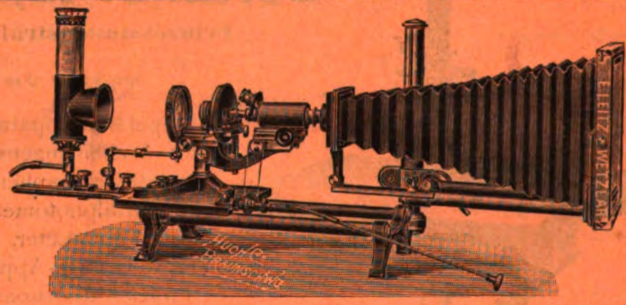
20) Abegg, Handbuch der anorg. Chemie III.

Berichtigung.

Durch ein Versehen der Redaktion ist in dem Titel der Abhandlung von Albert Eagle (S. 137 und 149 dieses Bandes) der Übersetzungsvermerk unrichtig wiedergegeben worden; er muß lauten:

Übersetzt aus Astrophys. Journ. 1910 (S. 120) von Ludwig Glaser in London.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



Metzger & Wittig, Leipzig.

X. Band. Ausgegeben im Dezember 1911. Heft 9.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1911

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstrafse 16

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band. 1911. Heft 9.

Vergleichende Untersuchungen über Spektren in der Sauerstoff-Wasserstoff- und in der Chlor-Wasserstoff-Knallgasflamme.

Von

Alfred Harnack.

Mit 2 Figuren und 5 Tafeln.*)

I. Einleitung.

Relativ einfache Verhältnisse für die Entstehung der Spektren hat man in der Flamme, im Vergleich zu den äußerst komplizierten Vorgängen bei Spektren, die durch elektrische Erregung hervorgebracht werden. Dementsprechend hat auch die Spektralanalyse in gewissem Sinne bei den Flammenspektren ihren Anfang genommen, es sei eine an die Arbeiten von Kirchhoff und Bunsen erinnert. Sucht man nun unter Beschränkung auf Flammenspektren hierbei doch möglichst verschiedene Bedingungen der Erzeugung herzustellen, so liegt nur Benutzung von Nichtsauerstoffflammen nahe. Flammen dieser Art gibt es nun aber nur wenige und von diesen wiederum eignet sich wohl nur die Chlor-Wasserstoffflamme für eingehendere spektroskopische Untersuchungen. Diese Einzigartigkeit der Clor-Wasserstoffflamme ist sehr früh erkannt worden, hat doch bekanntlich schon Mitscherlich[1]) eine solche bei seinen Versuchen verwendet, so daß ihm das Verdienst gebührt, als erster eine Nichtsauerstoffflamme in Anwendung gebracht zu haben. Aber man darf dabei nicht übersehen, daß seine Untersuchungen über die Spektren in der Chlorflamme keine sehr eingehenden gewesen sind. So wird es auch erklärlich, daß nach seinen Erfahrungen bei den Erdalkalien die Chlorwasserstoffflamme nicht verwendbar ist, da nach seiner Methode (Einführung von Salzlösung mittels Platindocht) eine Färbung überhaupt nicht zu erzielen ist. Er führt dies auf eine zu niedrige Flammentemperatur zurück, bei Überschuß von H färbt sich zwar die Flamme, doch ist in diesem

*) Die Tafeln werden Heft 10 beigefügt.

Falle ein Ausschluß von Sauerstoff natürlich nicht mehr vorhanden, um so weniger, als Mitscherlich die Flamme derart zustande kommen läßt, daß der Wasserstoff aus dem äußeren Rohre ausströmt.

Wie wenig Mitscherlich mit seinen damaligen Hilfsmitteln (okulare Beobachtung, kleine Dispersion) der eigentlichen Struktur der Spektren nachgehen konnte, zeigt sich am deutlichsten wohl darin, daß er die Chlorspektren der Erdalkalien als Linienspektren beschreibt.

Fast gleichzeitig mit Mitscherlich hat Diacon[2]) ganz ähnliche Untersuchungen angestellt.

Zweifellos hat letzterer viel umfangreichere Versuche mit der Chlorwasserstoffflamme gemacht, wie schon daraus hervorgeht, daß er die großen experimentellen Schwierigkeiten eingehend beschreibt und besondere Vorkehrungen getroffen hat, um sich vor dem Chlorgase und den lästigen Verbrennungsprodukten zu schützen. Die Unbequemlichkeiten und technischen Schwierigkeiten sind es wohl auch gewesen, die andere Forscher von weiterer Benutzung der Chlorwasserstoffflamme abgehalten haben. Wir finden nämlich seltsamerweise von jener Zeit ab (ca. 1862) überhaupt keine derartigen Untersuchungen mehr. Es ist das Verdienst Fredenhagens[3]), diesen Gegenstand wieder aufgegriffen und durch seine Veröffentlichungen, die hier noch mannigfaltig vorliegenden Fragen wieder zur Diskussion gestellt zu haben. Fredenhagen beschäftigt sich in erster Linie mit den Alkalien, während er die Erdalkalien nur vorübergehend berührt. Die Verhältnisse liegen bei diesen Elementengruppen sehr verschieden. Zunächst ist die spektralanalytische Reaktion der Alkalien ganz bedeutend empfindlicher. Nach Kirchhoff und Bunsen ist z. B. die des Natriums 180mal größer als die des Calciums. Demzufolge muß auch bei Feststellung der Herkunft der Spektren bei den Alkalien der Sauerstoff in einem Maße ausgeschlossen werden, wie es bei spektrographischen Untersuchungen mit langen Expositionszeiten kaum durchzuführen ist. Ferner zeigen die Alkalien nur ein reines Linienspektrum, ihre Untersuchung in der Chlorflamme läßt also nur Schlüsse in bezug auf das Auftreten oder Nichtauftreten von Linien zu. Mir schien es besonders interessant, gerade das Verhalten von Banden in der Chlorflamme zu untersuchen, da ihre Abhängigkeit von chemischen Prozessen bekannt ist. Ferner hoffte ich, durch einen Vergleich der Spektren in der Sauerstoff- und in der Chlorflamme Aufschluß über eine Reihe von Fragen zu erhalten, die sich für den gegenwärtigen Stand

der Forschung ergeben haben, wie die nachfolgende kurze Besprechung einiger früherer Arbeiten zeigen soll.

Zunächst ist hier Lecoq des Boisbaudran[4]) zu nennen. In seinem Buche „Spektres lumineux" gibt er schöne Zeichnungen einer großen Anzahl von Spektren. Allerdings ist seine Dispersion so gering, daß er beispielsweise die beiden D-Linien nicht getrennt erhält, so daß wir auf genauere Einzelheiten hier kaum rechnen können. Er benutzt in erster Linie die Chloride, die er in Form der Lösung mittels Platindocht in die Flamme bringt. Diese ist durchgehend eine Bunsenflamme, doch sucht er dem Charakter der Chlorflamme dadurch näher zu kommen, daß er Salzsäure in die Flamme einführt. Auf diese Weise gelingt es ihm, die Zersetzung der Chloride zu verlangsamen und so die Chlorspektren längere Zeit aufrecht zu erhalten. Auch sucht er, aus der verschiedenen Intensität einzelner Banden in der gewöhnlichen Bunsenflamme und der mit Salzsäure beladenen eine Trennung der Oxydbanden von den übrigen zu erreichen. Doch zeigt sich auch hier recht deutlich, daß durch derartige Differenzversuche eine endgültige Entscheidung garnicht möglich ist, da verschiedene Banden sich teilweise überdecken, so daß hier nur eine völlige Isolierung zum Ziele führen kann.

Erst Eder und Valenta[5]) haben zuerst mittels photographischer Fixierung den Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktionen untersucht. Auf diese Weise wird zum ersten Male das ultraviolette Gebiet in den Bereich der Untersuchung gezogen. Durch ein rotierendes Drahtnetz wurde der Flamme dauernd in regulierbaren Mengen Salzlösung zugeführt und so eine gute Färbung erzielt, die bei Expositionszeiten von 20 bis 30 Stunden auch im Ultraviolett Banden ergab. Um eine Trennung von Oxyd- und Chloridbanden herbeizuführen, benutzen sie das eine Mal Chlorid, das andere Mal Nitrat; die in beiden Fällen auftretenden Banden schreiben sie dann dem Oxyd zu. Aber sie sagen selbst: „Die Calciumnitratflamme ist relativ sehr lichtarm; es treten selbst unter günstigsten Bedingungen die charakteristischen Oxydbanden nur schwach auf." (S. 92 Anmerk.). Im Ultraviolett entdecken sie eine große Anzahl von Calciumoxydbanden, die allerdings in einen kontinuierlichen Hintergrund eingelagert sind und daher sich der Beobachtung fast entziehen. Bei Strontium schreiben sie den roten Teil des Spektrums hauptsächlich dem Oxyd zu, nur die beiden Banden $\lambda = 6731$ und 6597 davon dem Chlorid. Im Ultraviolett zeigen sich ähnliche

(nach Eder und Valenta) offenbar dem Oxyd zuzuweisende Banden. Bei Barium gelingt ihnen eine eigentliche Trennung der Spektren noch weniger: „Bariumchlorid erfordert eine langsamere Bewegung des Netzes und verdünntere Lösungen als Bariumnitrat. Die Färbung der Flamme ist aber selbst bei Einhaltung dieser günstigsten Bedingungen stets lichtärmer als jene des Nitrates. Die erhaltenen Spektren sind bei beiden Salzen fast oder ganz identisch, weil das Chlorid rasch Chlor verliert und ein Oxydspektrum gibt." (S. 94). In der Bunsenflamme haben Eder und Valenta keine dem Chlorid zugehörigen ultravioletten Banden erhalten.

In der Folgezeit ist man dann meist zu heißeren Flammen übergegangen, hauptsächlich ist die Sauerstoffleuchtgasgebläseflamme benutzt worden — seltener die Knallgasflamme. Die größere Lichtstärke erlaubt die Verwendung von Apparaten mit größerer Dispersion, wodurch erst möglich wird, Seriengesetzmäßigkeiten in den Spektren aufzusuchen. Dieser Aufgabe gelten eine größere Anzahl von Arbeiten, die auf Anregung von Kayser unternommen worden sind. Ich komme im einzelnen gelegentlich der Besprechung meiner Resultate auf einige derselben zurück. Im Ultraviolett sind die Flammenspektren verhältnismäßig wenig untersucht worden. In erster Linie ist hier Olmsted[6]) zu nennen, der einen wertvollen Beitrag zur Systematik der ultravioletten Bandenspektren in der Flamme liefert. Er untersucht mittels Gitter die Spektren der Haloidsalze der Erdalkalien und des Magnesiums im Gebiet von Gelb bis ins Ultraviolett. Es gelingt ihm, so eine große Anzahl von Banden, die den Haloidsalzen angehören, zu beobachten. Bei Barium jedoch ist es ihm nicht möglich, eine solche ultraviolette Bandengruppe zu entdecken. Dies steht im Gegensatze zu den Befunden Kings,[7]) der nämlich im elektrischen Ofen bei Bariumchlorid derartige Banden erhält. Olmsteds Werte, die er bei Bariumbromid mißt, stimmen seltsamerweise ungefähr mit den Angaben Kings. Auf Grund seiner vergleichenden Untersuchungen spricht Olmsted die Vermutung aus, daß nicht alle Banden, die in sämtlichen Spektren eines Elementes auftreten, dem Oxyd zuzuschreiben sind. Vielmehr rechnet er die mit Kanten versehenen abschattierten Banden dem Metall zu und bezeichnet sie als Metallbanden. Als Begründung führt er an: „1. Die Spektren der Haloide des Calciums zeigen diese Banden deutlich neben vielen Metallinien, aber das Spektrum von Calciumnitrat, welches ein sehr starkes Oxydband im Gelben besitzt, dagegen wenige Metallinien, zeigt

diese Bänder gar nicht. 2. Das Aussehen und die Anordnung der Metallbänder ist ähnlich denen, welche Hartley 1894 photographiert hat, z. B. den Banden von Blei oder Antimon, auch den Absorptions- und Fluoreszenzbanden von Na."

Bemerkenswert ist, daß die Oxydbanden von Eder und Valenta mit den Messungen Olmsteds nicht übereinstimmen, ja bisweilen scheinen — wie Olmsted selbst bemerkt — Oxydbanden von Eder und Valenta fast mit seinen Chloridbanden zusammenzufallen. Diese widersprechenden Resultate sind bisher noch nicht erklärt, und es bleibt fraglich, ob sie nur durch die verschiedenen benutzten Dispersionen vorgetäuscht worden sind. Weiterhin vermutet Olmsted auch die Existenz von selbständigen Nitratspektren, die er zwar in seiner heißen Flamme nicht erhalten habe, die aber bei den Ergebnissen Eders und Valentas mit in Frage kommen könnten. Eine Stütze für diese Annahme findet er darin, daß Hagenbach und Konen[8]) in ihrem Atlas der Emissionsspektren ein bei Benutzung von Strontiumnitrat erhaltenes Spektrogramm veröffentlichen, das deutlich eine Anzahl charakteristischer Banden zeigt. Olmsted hält hiernach Nitratbanden des Strontiums für erwiesen.

Im langwelligen Teile liegen die Verhältnisse fast noch komplizierter; ohne eine irgendwie bewerkstelligte Trennung nicht zusammengehöriger Banden läßt sich hier schwerlich Klarheit schaffen. Die Untersuchungen von Meisenbach[9]) haben das sehr deutlich gezeigt.

In einer neuesten Arbeit scheint Hartley[10]) auf Grund umfangreichen Materials dem Problem der Metallbanden eine andere Wendung zu geben, indem er die neuerdings dem Metalle zugeschriebenen (früheren Oxydbanden) zwar als Metallbanden charakterisiert, ihr Entstehen aber von dem Prozeß der Oxydation abhängig macht. Es wäre dies ein bedeutungsvoller Versuch durch die prinzipielle Scheidung von Emissionszentren und Emissionsprozessen einen Ausgleich zwischen zwei sonst unvereinbaren Ansichten herzustellen.

§ 1. Die leitenden Gesichtspunkte.

Es seien nun im Zusammenhang die Hauptgesichtspunkte dargelegt, unter denen die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen unternommen und durchgeführt wurden. In erster Linie suchte ich stets die heißesten Flammen herzustellen und

benutzte zu diesem Zwecke ausschließlich Wasserstoff, der entweder mit Sauerstoff oder Chlor zur Verbrennung gelangte. Das spektralanalytische Verhalten dieser beiden Flammen galt es, einem systematischen Vergleich zu unterziehen. In beiden Fällen beschränkte ich mich nicht darauf, die Flamme mit einem gewöhnlichen Gebläsebrenner hervorzubringen, vielmehr wurde ein geeigneter, mit einer Mischkammer versehener Brenner benutzt, so daß die beiden Gase schon in vollständiger Mischung in die Flamme gelangten. Insbesondere bei der Chlorwasserstoffflamme ist eine derartige Verwendung außerordentlich wichtig; erst so erhält man die richtige Knallgasflamme, in anderen Fällen gelingt es nämlich nicht, genügend Chlor zuzuführen, weil die Flamme sehr leicht zurückschlägt oder verlöscht. Da die Spektren in der Chlorflamme an einer sehr bemerkbaren Lichtschwäche leiden, so war es um so nötiger, eine möglichst hohe Temperatur der Flamme zu erzielen. Auf diese Weise ist auch die photographische Fixierung der Spektren in der Chlorflamme gelungen und zum ersten Male durchgeführt worden. Zugleich strebte ich an, soweit es irgend möglich war, Apparate mit größerer Dispersion als die bisherigen okularen Beobachtungen aufzuweisen hatten, zu verwenden, wodurch allerdings die Schwierigkeiten mangelnder Lichtstärke beträchtlich wuchsen. Ferner war ich bei Verwendung der Photographie in den Stand gesetzt, auch den ultravioletten Teil dieser Spektren, der teilweise überhaupt noch gänzlich unbekannt ist, in den Bereich der Untersuchung zu ziehen. In erster Linie galten die Beobachtungen den Bandenspektren. Die reine Chlorwasserstoffflamme, unter Ausschluß des Sauerstoffes, gewährt den großen Vorteil, daß eine vollständige Isolierung der Chlorspektren möglich ist, wie sie auf andere Weise nicht erreichbar. Außerordentlich wesentlich ist dieses naturgemäß für eine sichere Identifizierung der Spektren. Da nämlich die Banden verschiedener Herkunft sich stellenweise überlagern und viele einen sehr diffusen Charakter haben, so ist ohne vollständiges Trennen nichts Einwandsfreies zu erhalten. Dies gilt auch besonders für das ultraviolette Gebiet, wo beispielsweise beim Calcium eine große Anzahl dichtgelagerter „Oxyd"-banden, die noch dazu auf einem schwach-kontinuierlichen Grunde liegen, vorhanden sind. Es erschien möglich, daß bei vollkommen durchgeführter Trennung der Spektren sich bisher übersehene neue Banden ergeben würden. Andererseits sollte die Frage nach dem Auftreten von Linien in den Chlorflammen-

spektren insbesondere im Vergleich mit der Sauerstoffflamme beantwortet werden, die von prinzipieller Bedeutung ist; auch liegen hier widersprechende Beobachtungen von Mitscherlich und Diacon vor. Schließlich hoffte ich bei Verwendung von Nitraten und andererseits stickstofffreien Verbindungen bzw. den reinen Metallen durch Vergleich Aufschluß über die Existenz von besonderen Nitratspektren der Erdalkalien zu erhalten, die neuerdings bisweilen vermutet wurden.

Ehe wir an die Mitteilung der Beobachtungen und Messungen gehen, lassen wir eine Beschreibung der benutzten Apparate und Versuchsanordnungen folgen.

II. Apparate und Versuchsanordnung.

§ 2. Die Spektralapparate.

Als Spektralapparat stand zunächst zur Verfügung ein großer Hilgerscher Quarzspektrograph mit konstanter Ablenkung. Kollimator und Fernrohr nebst Prismentisch sind auf einer sehr massiven gußeisernen Bank festmontiert. Am Ende der Kamera befindet sich ein kurzer Balgen, um die nötige Schiefstellung der Platte zu ermöglichen. Die Plattengröße beträgt 25 × 10 cm, die Länge des gesamten Spektrums (7000 A. bis ca. 2000 A.) etwa 19 cm, wovon allerdings nur 3 cm auf den Bereich des sichtbaren Spektrums kommen. Fernrohr und Kollimator haben eine Brennweite von 60 cm bei einer Öffnung von 1 : 10. Im Laufe der Benutzung wurden einige kleinere Vervollkommnungen an dem Apparate angebracht, die gleich hier beschrieben werden mögen. An dem massiven Unterbau, der sich fast bis zum Ende des Kollimatorrohres erstreckte, wurde eine kleine optische Bank fest montiert, die 54 cm über die Spaltebene hinausragte. Auf dieser konnten nun die Kondensorlinsen bequem in gewünschtem Abstand befestigt werden, wodurch eine sehr exakte und gleichbleibende Einstellung der Lichtquelle ermöglicht wurde, was um so wichtiger war, als der ganze Spektrograph auf einem fahrbaren Tische aufgebaut war, da die zu untersuchenden Lichtquellen an verschiedenen Stellen des Zimmers aufgestellt werden mußten. Vorwiegend wurde die Anordnung so gewählt, daß die Linsen (2 Quarzlinsen von 25 cm bzw. 40 cm Brennweite und 38 mm Öffnung) ein verkleinertes Bild auf den Spalt warfen. Um Normal- und Vergleichsspektren hinzuzuphotographieren, ist es nötig, die verschiedenen Teile des

Spaltes beliebig abblenden zu können. Hierfür erwies sich folgende Spaltblende als äußerst praktisch: Ein in der Schlittenführung beweglicher rechteckiger Schieber ist mit 3 Löchern von entsprechender Größe, die etwa auf der Diagonalen angeordnet sind, versehen. Außerdem ist auf dem Schieber mittels Scharnier eine Klappe angebracht, die durch Drehen an der nach oben verlängerten Scharnierachse, ohne Verschiebung der ganzen Blende in der Schlittenführung, vor die Öffnungen gedreht oder fortgeschwenkt werden kann. Um nun auch bei verdecktem Spalt das Bild der Lichtquelle auf eine der 3 Öffnungen einstellen zu können, sind auf der Klappe die entsprechenden Stellen durch Anpunktieren gekennzeichnet. Bei völlig abgedecktem Spalt kann so durch Verschiebung des Schiebers nach einer angebrachten Markierung eine der Öffnungen vor den Spalt gebracht und die Einstellung des Bildes auf den richtigen Spaltteil vorgenommen werden. Die Exposition kann durch Fortdrehen der Klappe sehr exakt begonnen und beendigt werden, was bei den häufig vorkommenden kurzen Belichtungszeiten von nur wenigen Sekunden (beispielsweise beim Eisenbogen) nicht unwesentlich ist.

Da der Quarzspektrograph im sichtbaren Spektrum eine nur geringe Dispersion besitzt, so mußte für diesen Bereich noch ein anderer Apparat hinzugenommen werden. Für die hier in Betracht kommenden Zwecke war jedoch ein solcher zunächst nicht vorhanden. Zur Verfügung stand zwar ein „Lichtstarkes Universal-Spektrometer"*) von Steinheil-München zu dem auch eine photographische Einrichtung vorhanden war. Die Vorzüge dieses Instrumentes sind eine außerordentliche Lichtstärke. Die Brennweite von Spalt- und Fernrohr beträgt 19 cm, die Öffnung 47 mm. Der Arm des Kollimatorrohres ist fest, das Fernrohr beweglich. Vorgesehen war die Benutzung eines Prismas oder eines Gitters. Letzteres, das hier allein in Frage kam, war ein gutes Rowlandsches Plangitter von ca. 14000 Furchen auf den Zoll.

Zufolge der geringen Brennweite von nur 19 cm erzielte man, selbst bei Benutzung des Gitters, Spektrumbilder von nur 4 cm (rot bis violett). Da hierbei eine volle Ausnutzung der Dispersion des Gitters natürlich nicht erreicht ist, vielmehr die Spektren eine entsprechende Vergrößerung sehr gut vertragen können, so wurde eine andere photographische Einrichtung mit beträchtlich größerer

*) Siehe Zeitschr. f. Instrum. Mai 1904. S. 31 ff.

Brennweite beschafft. Auf Vorschlag der Firma Carl Zeiß, Jena, die auch die Lieferung übernahm, wurde ein Teleobjektiv verwendet, bestehend aus einem Planar $f = 150$ mm, $F = 1:6{,}3$ mit einem Telenegativ $f = 60$ mm.*)

Der auf diese Weise erhaltene Spektrograph bewährte sich während der ganzen Zeit der Benutzung sehr gut.

Zum bequemen Hinzuphotographieren des Vergleichsspektrums wurde eine ähnliche Vorrichtung, wie beim Quarzspektrographen angebracht. Da jedoch am Spalt überhaupt keine Schlittenführung für einen Schieber vorhanden war, so wurde eine Messingplatte in Form eines Sektors in einem oberhalb des Spaltes befindlichen Punkte der Spaltebene drehbar befestigt. Sie war mit zwei gegeneinander versetzten Löchern versehen, so daß man durch Verschieben der Platte bald den einen, bald den anderen Teil des Spaltes freilassen konnte; die Löcher waren derart angebracht, daß die erhaltenen Spektren sich gerade berühren bzw. ein wenig überdecken. Zum Abdecken der Löcher war eine Klappe auf dem Sektor angebracht, welche, wie oben beschrieben, mit Markierungen für das Einstellen auf die Öffnungen versehen war.

Als Platten wurden durchweg die „Wratten-Panchromatik Plattes“ von Wrattten & Wainwright, London benutzt; die Entwicklung geschah mit Metol-Hydrochinon bei Zusatz von Bromkalium und betrug $3-3\,^1/_2$ Minuten.

Als Vergleichsspektrum wurde der Eisenbogen hinzuphotographiert, der mit ca. 4,5 A. und 110 V. brannte. Auch im roten Spektralgebiet habe ich Eisennormalen benutzt. Es liegt hier bekanntlich eine gewisse Schwierigkeit vor, da die roten Eisenlinien für gewöhnlich nur schwach und nur bei größeren Stromstärken kräftiger auftreten, doch bildet sich dann an den Polen meist sehr schnell Oxyd, was den normalen Bogen stört. Ich habe gefunden, daß man auch mit den angegebenen geringen Stromstärken auskommt, wenn man nur die Elektroden vor jeder Benutzung sorgfältig vom anhaftenden Oxyd befreit und das Bild des Bogens derart entwirft, daß der Kern desselben auf den Spalt fällt.

Ich muß noch erwähnen, daß ich die Eisennormalen der Tabelle in Watts: „Introduktion“ entnommen habe. Die geringen

*) Für die genauere Beschreibung des Apparates muß auf die Dissertation verwiesen werden.

Abweichungen gegenüber anderen Verzeichnissen der Normalen liegen unterhalb der Fehlergrenzen. Um die Lichtstärke meiner Apparate zu charakterisieren, will ich angeben, daß es beim Gitterspektrographen einer Expositionszeit von etwa 60—90 Sekunden, beim Quarzspektrographen einer solchen von 2—5 Sekunden bedurfte, um ein gutes Eisenspektrum zu erhalten.

§ 3. Die Methoden der Flammenfärbung.

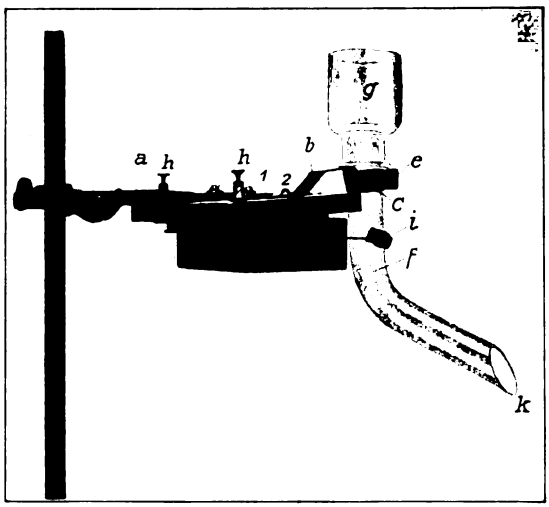
Die relative Lichtschwäche der Flammenspektren macht es besonders wichtig, für eine geeignete und intensive Flammenfärbung zu sorgen, da andernfalls eine Herstellung von photographischen Aufnahmen unmöglich ist. Andererseits muß jedoch verlangt werden, daß eine bisweilen auf Stunden sich erstreckende Färbung der Flamme, ohne allzu häufiges Nachregulieren und Bedienen, erzielt wird. Dieser letzten Forderung entsprach eine Methode, welche ich in Anlehnung an Hemsalech und Watteville[11]) anfänglich verwandte. Während letztere das zur Verbrennung bestimmte Gas durch ein Gefäß strömen ließen, in dem ein Funke zwischen Elektroden des zu untersuchenden Stoffes überging, ließ ich, um die Lichtstärke zu erhöhen, den Funken direkt durch die Flamme, und zwar möglichst nahe über der Brenneröffnung hindurchschlagen. Natürlich muß für eine geeignete Abblendung des Funkenlichtes gesorgt werden. Es ist bemerkenswert, daß auf diese Weise besonders viele Linien in der Flamme auftreten (s. S. 340). Die großen Vorteile dieser Methode sind: Außerordentliche Sparsamkeit im Materialverbrauch und vor allem bequeme Handhabung, da eine Nachregulierung kaum nötig ist. Leider erwies sich die Intensität der Färbung für meine Zwecke — insbesondere in der Chlorflamme als zu lichtschwach. Für Okularbeobachtungen und in der Knallgasflamme dürfte diese Methode immerhin verwendbar sein.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die zu untersuchende Substanz zu verflüchtigen und sodann in die Flamme zu bringen. Dies geschieht wohl am besten in einem Porzellanrohre. Die Erhitzung muß, um hinreichende Verdampfung zu erhalten, mit dem Gebläse erfolgen. Die Gefahr des Zerspringens des Rohres ist hier groß, falls man nicht langsam und gleichmäßig erhitzt und wieder abkühlt. Um letztere Unbequemlichkeiten, die insbesondere bei Dauerversuchen sich sehr geltend machen, zu beseitigen und andererseits noch möglichst höhere Temperaturen zu erzielen, griff ich zur

elektrischen Heizung. Beim gewöhnlichen Widerstandsofen hätte man ebenfalls ein langsames Anheizen nicht vermeiden können, es wurde daher Kryptol zur Heizung verwandt und folgendes kleine Öfchen hergestellt: Ein Schamotterohr von 5 cm lichter Weite und etwa 11 cm Länge wurde in der Längsrichtung halb durchgesprengt. Beide offenen Enden der Rinne wurden durch Nickelplatten verschlossen, die mittels Klammern angepreßt und mit Asbest und Wasserglas verkittet waren. Sie trugen die Stromzuführungen und waren je mit einer kreisrunden Öffnung in der Mitte versehen, durch welche das Porzellanrohr hindurchgesteckt wurde, so daß es beiderseits auf-, in der Schamotterinne aber hohl lag. Diese wurde dann mit Kryptol gefüllt, bis das Porzellanrohr völlig bedeckt war; oben wurde mit starker Asbestpappe der Ofen verschlossen. Außen war das Schamotterohr mit Eisenblech umgeben, um im Falle des Zerspringens Halt zu geben. Das ganze Öfchen war außerordentlich handlich und konnte mittels Muffe an einem Stativ in gewünschter Höhe aufgehängt werden. Das Porzellanrohr war auf der einen Seite mit einem Asbeststopfen verschlossen, durch den ein Glasröhrchen die Zuführung des Gases ermöglichte, auf der anderen Seite war ein durchbohrter Gumonpfropfen gut eingekittet, in den ein nach oben gebogenes Platinröhrchen eingepaßt war, aus dem der mit Metalldampf beladene Wasserstoff ausströmte. Die Stromstärke betrug 10—15 A. Welche beträchtlichen Temperaturen sich so erzielen ließen, zeigt am deutlichsten die Tatsache, daß bei 20 A. Dauerheizung das Porzellanrohr weich wurde. Etwa 10 Minuten nach Einschalten war das Porzellanrohr rotglühend und eine genügende Dampfentwicklung vorhanden. Anfänglich wurde statt des Platinröhrchens ein kleiner Knallgasbrenner aus Platin verwendet. Doch kühlte der durch den Brenner hindurchströmende Sauerstoff denselben derart ab, daß häufig eine Kondensation des Metalldampfes und dadurch eine Verstopfung eintrat. Um dieses zu vermeiden, wurde das weitere Platinröhrchen benutzt und dieses mit der Spitze in den unteren Teil der mit dem „Schweißbrenner" (siehe § 5) gebildeten Knallgasflamme gebracht. Auf diese Weise konnte einerseits eine größere Flamme verwandt werden, andererseits war das Platinröhrchen durch das Einbringen in die Flamme an der Spitze rotglühend und derart erhitzt, daß eine Kondensierung und ein Verstopfen nicht mehr eintrat.

Während diese Methode der Färbung in der Sauerstoffknallgasflamme sich gut bewährte, zeigte sich nach einigen Versuchen,

daß auf diese Weise in der Chlorflamme die nötige Lichtstärke nur schwer erzielt werden konnte. Dazu kam, daß bei dieser die ganze Versuchsanordnung schwerer zugänglich war, ein Nachregulieren des stark erhitzten Ofens im Chlorhäuschen Schwierigkeiten machte und eine beginnende Verstopfung gegebenen Falles nicht noch rechtzeitig vermieden werden konnte. Aus diesen Gründen wurde es nötig, eine andere Vorrichtung zur Flammenfärbung herzustellen. Die üblichen Methoden eine Salzlösung des zu untersuchenden Stoffes in die Flamme zu blasen, war hier nicht anwendbar, da unter Vermeidung von Sauerstoff gearbeitet werden mußte. Es



Figur 1.

blieb daher nichts anderes übrig, als das feste Salz in die Flamme zu bringen. Meist geschieht dies, indem das pulverisierte Salz auf Asbeststreifen oder Kohlenstiften oder auch mittels sogenannter „Zigaretten" eingebracht wird. Hierbei ist aber stets eine Nachregulierung und ständige Überwachung nötig, auch wird die Flamme durch den hineinragenden Haltekörper leicht gestört. Ich schritt daher zur Konstruktion einer automatisch wirkenden Vorrichtung, die nach mehrfachen Versuchen schließlich folgende Gestalt erhielt (siehe Figur 1). An einem elektrischen Wecker wurde der Teil, an dem die Glocke sitzt, entfernt. Auf der Rückseite wurde ein Stab (*a*) angebracht, an dem der Wecker in horizontaler Stellung an einem Stativ befestigt werden konnte. Nach der entgegengesetzten Rich-

tung ragte ein starkes Messingband (*b*) über das Gehäuse hinaus und trug an seinem Ende einen durch eine Schraube (*e*) zusammendrückbaren Ring (*c*). In diesen war ein knieförmig gebogenes Glasrohr (*f*) von ca. 20 mm lichter Weite hineingeklemmt. Am unteren Ende war das Rohr schräg abgeschnitten und mit einer Art Ausflußlippe versehen; über das obere aus dem Ring hervorragende Ende wurde eine Flasche mit konischem Hals gestülpt, deren Boden abgesprengt war. Die beiden Klemmen (*hh*) dienten zur Stromzuführung für das Klopfwerk, das den Klöppel (*i*) in Bewegung setzte, der an das Glasrohr anschlug; er war mit Gummi überzogen, um ein Zertrümmern des Glases zu verhindern. Das Messingband (*b*) war in kleinem Bereiche um die Schraube (1) drehbar, um das Rohr in die geeignete Stellung, die die Schraube 2 zu fixieren erlaubte, zum Klöppel zu bringen. Der ganze Apparat wurde nun derart an die horizontalstehende Flamme gebracht, das die Lippe (*k*) sich dicht über derselben nahe der Brenneröffnung befand. Das pulverisierte Salz wird nun in den Behälter (*g*) geschüttet und der Klopfer in Bewegung gesetzt. Das Salz gleitet dann langsam unten in die Flamme, während es oben allmählich nachstürzt. Falls die Mengen, die in die Flammen gelangen, zu groß oder zu klein sind, so läßt sich dem leicht abhelfen durch eine Drehung des ganzen Schüttlers um die Stange (*a*), wodurch sich die Neigung des unteren Röhrenteils gegen die Horizontale verändert.

Die hier beschriebene Vorrichtung hat den großen Vorzug, daß ein Verstopfen ausgeschlossen ist. Anfänglich hatte ich ebenfalls unter Verwendung eines Klopfers ein trichterförmiges Gefäß mit vertikal nach unten gehender Öffnung versucht, in ähnlicher Weise wie Börsch[12]) es verwendet hat, deren Arbeit mir erst später bekannt wurde, doch ist ein Verstopfen hier fast unvermeidlich, zumal da viele Salze sehr hygroskopisch sind, und insbesondere bei der Chlorflamme die entstehenden Salzsäuredämpfe in die Trichteröffnung dringen und ein Sichniederschlagen der Luftfeuchtigkeit verursachen.

Unter der Flamme kann das Pulver wieder aufgefangen werden, doch ist dasselbe nur mit Vorsicht noch einmal zu verwenden, da beispielsweise die Chloride in der heißen Knallgasflamme schnell Chlor verlieren.

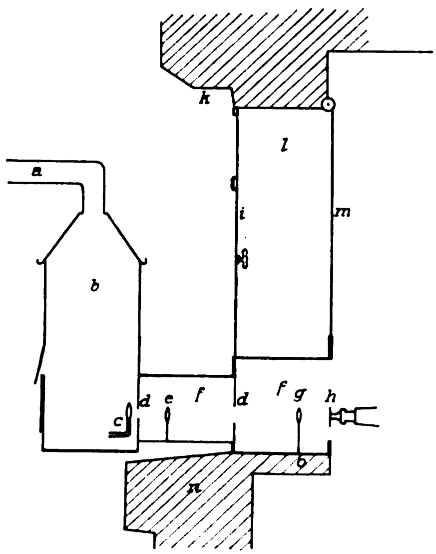
Zum Schlusse muß ich noch erwähnen, daß sich bei Calcium-, Nickel- und Kobaltnitrat diese Schüttelvorrichtung weniger gut verwenden ließ. Sie lassen sich nämlich nur schwer pulverisieren und

ballen sich außerordentlich leicht zusammen. Calciumnitrat, das in der Flamme schmilzt, wurde daher auf ein kleines rinnenförmig gebogenes Platinblech, das schräg nach unten geneigt war und mit seiner untersten Ecke in die Flamme ragte, gebracht. Das schmelzende Nitrat tropfte dann langsam in die Flamme. Nickel- und Kobaltnitrat hielt ich auf Kohlenstäbchen direkt in die Flamme hinein.

§ 4. Das Chlorhäuschen.

Zur Erzeugung der richtigen Chlorknallgasflamme bedarf es beträchtlicher Chlormengen. Die außerordentliche Schädlichkeit dieses Gases, insbesondere auch für die Apparate, sowie auch des Verbrennungsproduktes, der Salzsäure, machte es nötig, besondere Vorsichtsmaßregeln zu ergreifen, um so mehr, als es sich bei spektrophotographischen Untersuchungen meist um langdauernde Expositionen handelt. Es wurde daher eine Einrichtung getroffen, wonach die Chlorflamme außerhalb des Versuchszimmers sich befand. Dieses besitzt zwei Fenster und liegt im Erdgeschoß. Vor eines derselben wurde draußen möglichst nahe ein Holzhäuschen errichtet von 100 cm Höhe, 65 cm Breite und 50 cm Tiefe. In der von dem Fenster abgewendeten Breitseite befand sich eine Tür, an die sich nach oben ein Ausschnitt von 30 × 15 cm Größe anschloß. Dieser wurde durch zwei Linoleumlaschen verschlossen. Das Dach (Höhe 25 cm) war mit Blei gedeckt, was durch die Chlor- und Salzsäuredämpfe trotz der Luftfeuchtigkeit nur wenig angegriffen wird. Ein Abzugsrohr war oben am Dachfirst angebracht. Die dem Fenster zugekehrte Seite des Häuschens war mit einem kreisrunden Loch von 4 cm Durchmesser versehen, das durch eine eingekittete Quarzplatte verschlossen war. Außerhalb des Häuschens, anschließend an das Quarzfenster, folgte ein lichtdichter Gang, der mittels eines Blechkastens von 24 × 38 cm rechteckigem Querschnitt bis dicht an das Fenster hergestellt war. Der Blechkasten konnte seitlich geöffnet werden, um die Kondensorlinse in den Strahlengang zu bringen. In die Fensterscheibe war ein großes, kreisrundes Loch geschnitten, das mit einer aufgekitteten Glasscheibe verschlossen wurde. Im Innern des Zimmers war der lichtdichte Gang durch ein über ein Gestell gespanntes schwarzes Tuch bis zum Rande der Fensternische fortgesetzt, wo er an der Öffnung eines Holzladens endigte, der zusammen mit dem Rouleau die Fensternische nach dem Zimmer abschloß. Auf diese Weise war ein lichtdichter Gang

vom Innern des Häuschens bis zum Zimmer hergestellt, ohne daß man befürchten mußte, daß schädliche Gase eindringen könnten, da alles auf das Sorgfältigste verkittet war. Im Innern des Häuschens fand nun der Brenner Platz. Das Chlorgas wurde aus einer Stahlflasche mit flüssigem Chlor, wie man es im Handel erhält, entnommen. Die Chlorbombe befand sich ebenfalls der Vorsicht halber im Freien, während eine Glasrohrleitung gestattete, aus einer im Zimmer befindlichen Bombe Wasserstoff zum Brenner zu leiten.



Figur 2. **Maßstab 1 : 40.**

a Abzugsrohr	*ff* lichtdichter Gang	*l* innere Fensternische
b Chlorhäuschen	*g* zweite Kondensorlinse	*m* Rouleau
c Flamme	*h* Kollimator	*n* äußere Fensterbank
dd Diaphragmen	*i* Fensterscheibe	*o* innere ,,
e erste Kondensorlinse	*k* äußere Fensternische	

Der Brenner wurde nun so nahe wie möglich an das Quarzfenster gerückt und die Flamme in horizontaler bzw. schräg nach aufwärts gerichteter Stellung erzeugt. Die oben beschriebene automatische Schüttelvorrichtung wurde nun in das Häuschen gebracht und mittels einer vom Zimmer, sowohl wie auch außen einzuschaltender Stromzuführung betätigt. Der jeweils benutzte Spektralapparat wurde bis an die Fensterbank auf dem Fahrtisch herangeschoben. Das Licht der Flamme fiel durch das erste Quarzfenster, wurde durch eine große Kondensorlinse von 17 cm Brennweite und

100 mm Öffnung, die nach guter Zentrierung innerhalb des Blechganges befestigt wurde, nahezu parallel gemacht, passierte die Glasscheibe des Fensters und wurde schließlich durch eine zweite große Linse (22 cm Brennweite u. 110 mm Öffnung) zu einem Bilde auf dem Spalt vereinigt. Auf diese Weise erzielt man eine in Anbetracht der nicht ganz geringen Länge des Strahlenganges (insgesamt 110 cm Lichtquelle-Spalt) gute Lichtstärke. Im Falle des Quarzspektrographen wurden natürlich die Glaslinsen entfernt und an Stelle der verschließenden Glasplatte eine solche mit Quarzfenster gesetzt. Als Kondensorlinsen dienten die beiden oben (S. 289) angegebenen, die auf der optischen Bank des Apparates befestigt wurden.

Die genaue Einstellung der Flamme war einigermaßen mühsam, sie geschah so, daß anfänglich nur eine Wasserstoffflamme erzeugt wurde, die durch hineingebrachtes Kochsalz gefärbt und hiermit die Einregulierung vorgenommen wurde. Um auf einen bestimmten Punkt der Flamme einstellen zu können, erwies es sich als praktisch, einen Platindraht in der Flamme zum Glühen zu bringen und dessen scharfes Bild auf dem Spalt zu entwerfen. Erst dann wurde das Chlor zugelassen, wodurch sich die zischende Knallgasflamme ausbildet, und die Schüttelvorrichtung in Tätigkeit gesetzt. Ein Nachfüllen des Salzes und etwaiges Regulieren wurde unter Zurückklappen der Linoleumlaschen vorgenommen. Die Türe blieb im allgemeinen während einer Exposition geschlossen. Es zeigte sich, daß sich unter diesen Umständen auch am Tage Aufnahmen machen ließen, ohne daß irgendeine störende Einwirkung des Tageslichtes sich geltend machte; selbstverständlich war das Zimmer stets vollständig verdunkelt.

Nach einer Reihe von Versuchen — insbesondere bei längeren Expositionszeiten — zeigte es sich, daß die immerhin beträchtlichen bei der Verbrennung entstehenden Salzsäuremengen keinen genügenden Abzug durch den Schornstein fanden. Es machte sich dies überaus unangenehm geltend, wenn man zum Zwecke der Regulierung die Klappen öffnen und überhaupt nahe an das Häuschen heran mußte. Da dies aber durchaus nicht zu vermeiden war, und nach längeren Versuchen bei ungünstiger Windrichtung sich die Wirkung des Chlor- und Salzsäuregases auf Augen und Lunge bemerkbar machte, so mußte dem abgeholfen werden. Zu diesem Zwecke wurde eine Ventilatorvorrichtung angebracht. Das Abzugsrohr, das rechtwinklig umgebogen war, wurde bis auf 6 m verlängert und endigte in einem großen Trichter aus Zinkblech, dessen weite

Öffnung ein sogenannter „Wandfächer", durch einen kleinen Elektromotor in Gang zu setzen, abschloß. Trichter wie Ventilator waren an einem stabilen Holzgerüst aus Vierkanthölzern montiert. Der Motor wurde mit einer Spannung von 220 Volt und 45 Watt betrieben, wobei der Ventilator 32 cbm pro Minute bewegen soll. Jedenfalls erwies sich die Saugwirkung als völlig hinreichend. Da der, allerdings gut eingekapselte, Motor innerhalb des Trichters liegt, so kamen anfänglich infolge der sich niederschlagenden Säure häufig Kurzschluß über das Gehäuse und sonstige Störungen vor; nachdem aber alle Ritzen und Schraubenlöcher, besonders aber die Stromzuführungsklemmen sorgfältig mit Marineleim zugegossen waren, funktionierte der Ventilator ohne Störung.

§ 5. Verschiedenes.

Es erübrigt noch, einige Vorrichtungen zu erwähnen, die sich gut bewährten. Als Brenner wurden ausschließlich (sowohl für die Sauerstoff- wie auch die Chlorflamme) sogenannte „Schweißbrenner" der Wasserstofffabrik Griesheim-Elektron, Bitterfeld, verwandt. Ein solcher hat den großen Vorzug, daß die beiden Gase in einer besonderen Mischkammer sich vereinigen und auf diese Weise ein vollkommenes und fertiges Gemisch in die Flamme gelangt. Der Brenner war aus Messing hergestellt. Um nun bei der Chlorflamme Verunreinigungen, insbesondere durch das Kupfer, auszuschließen, wurde oben in die Brennerdüse ein Platinröhrchen von 1 mm lichter Weite eingesetzt, so daß die Flamme mit Messing überhaupt nicht in Berührung kam.

Um zu vermeiden, daß im äußeren Teil der Chlorflamme der Wasserstoff mit dem Luftsauerstoff verbrennt, wurde noch ein Chlormantel um die fertige Flamme auf folgende Weise erzeugt: Über die Brennerdüse wurde ein kurzes weites Messingrohr mit seitlichem Ansatz gesteckt, in welches Chlorgas eingeleitet wurde. Dieses strömte in großer Menge aus dem weiten Rohre aus und umhüllte so vollständig die eigentliche Flamme auch bei schräger Stellung derselben, welche sich wegen des Schüttelapparates nötig machte.

Für beide Chlorleitungen (Brenner und äußerer Mantel) wurde das Chlorgas derselben Bombe, die flüssiges Chlor enthielt, entnommen. Hinter dem Hauptventil war eine Abzweigung hergestellt. Die eine Leitung war mit einem gewöhnlichen Schraubenventil versehen. Für die andere, die Brennerzuführung, wo unbedingt eine Feinregulierung nötig ist, wurde nach mehrfachen Versuchen ein

besonderes Ventil konstruiert. Es mußte darauf Bedacht genommen werden, jedenfalls zu vermeiden, daß das Chlorgas mit den Schraubenteilen des Ventils in Berührung kommt. Diese werden sonst mit der Zeit stark angegriffen, passen nicht mehr genau, und eine exakte Regulierung wird bald unmöglich. Aus diesem Grunde waren die Schraubenteile von den Hohlräumen, durch die das Chlor hindurchströmte, mittels Lederplatte abgeschlossen. Das Ventil wirkte nach Art eines Wattepfropfenverschlusses. In den Kanal wurde zwischen zwei massive Messingzylinderchen ein etwa 15 mm langes Stück Kapillardruckschlauch, der der Länge nach aufgeschlitzt war, bequem passend eingeschoben. Durch die Regulierschraube des Ventils konnte dieser Kautschuckverschluß allmählich zusammengedrückt werden, wodurch das ausströmende Gas mehr und mehr abgesperrt wurde. Diese Vorrichtung erwies sich als gut brauchbar, falls nur häufig das Schlauchstückchen erneuert wurde.

III. Beobachtungen und Messungen.

§ 6. Allgemeines.

Mit den beschriebenen Apparaten und Vorrichtungen wurden nun die Versuche durchgeführt. Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß die endgültige und zweckmäßigste Form derselben erst nach einer großen Reihe von Vorversuchen gewonnen wurde. Anfänglich schien es überhaupt, als würde sich eine photographische Fixierung der Spektren in der Chlor-Wasserstoffflamme nicht durchführen lassen. Die Lichtstärke ist an und für sich bei Flammen nicht groß, für die Chlor-Wasserstoffflamme gilt das noch in besonderem Maße. Will man insbesondere vermeiden, daß ein Teil des Wasserstoffes mit dem Sauerstoff der Luft verbrennt, so ist man genötigt, Chlor im Überschuß zuzuführen; auf diese Weise wird aber die Flammentemperatur beträchtlich herabgesetzt und damit natürlich die Leuchtfähigkeit empfindlich geschwächt. Dieser Nachteil macht sich erst recht geltend bei allen derartigen Versuchen, wo zur Erzeugung oder Verstärkung der Chlorspektren in die Sauerstoffflammen Chlorgas oder Salzsäure mit eingeführt wird, wie es etwa Lecoq des Boisbaudran tat. Hierdurch wird sicherlich die Temperatur ganz wesentlich verändert. Um dies zu vermeiden — andererseits aber doch den Sauerstoff der Luft nach Möglickkeit auszuschließen —, wurde mittels der oben beschriebenen Vorrichtung am Brenner noch ein äußerer Chlormantel um die Flamme erzeugt.

Man kann hierbei nach Belieben möglichst viel Chlor zuleiten, ohne eine Herabsetzung der Flammentemperatur befürchten zu müssen. Auf diese Weise gelingt es bei Benutzung der Flammenfärbung mittels des Schüttelapparates relativ sehr lichtstarke Flammen zu erzeugen. Der Quarzspektrograph lieferte bei etwa 5—10 Minuten langer Expositionszeit gute Negative für das sichtbare Spektrum und Andeutungen der Banden im Ultraviolett. Um diese letzteren kräftig zu erhalten, wurden die Expositionszeiten bis zu etwa 70 Minuten ausgedehnt. Wesentlich schwieriger gestaltet sich die Sache bei Benutzung des Gitterspektrographen. Die ersten Versuche schlugen zunächst fehl, oder die erhaltenen Spektrumbilder waren zu schwach und unvollständig. Erst die Benutzung möglichst großer Kondensorlinsen, die Verringerung des Abstandes: Lichtquelle-Spalt, soweit es die Versuchseinrichtung überhaupt zuließ, und vor allem die Ausdehnung der Expositionsdauer auf 2—3 Stunden führten zum Ziele. Mit derartigen Dauerversuchen häufen sich die Schwierigkeiten ganz beträchtlich. Die große Menge der Verbrennungsprodukte und des unverbrannten Chlorgases machen sich sehr unangenehm bemerkbar. Auch ist natürlich die Möglichkeit irgendwelcher Störungen groß, und der Verbrauch an Material für die Flammenfärbung nicht unbeträchtlich. Anfänglich machte sich auch die Inkonstanz der Wirkung des Ventils an der Chlorbombe störend geltend, bis schließlich durch Verwendung des oben angegebenen komplizierteren Ventils dauernd gleichmäßiger und gut regulierbarer Zufluß des Chlors erreicht war.

Von den zu untersuchenden Spektren wurden selbstverständ lich mehrfache Aufnahmen gemacht, von denen die besten zur Ausmessung verwendet wurden. Diese geschah mit einem Zeissschen Komparator, bei dem eine möglichst geringe Vergrößerung benutzt wurde. Es ist dies bei dem verwaschenen und unscharfen Charakter der in Frage kommenden Banden unbedingt nötig. Vielfach wurden — da ein anderes Ausmessen nicht möglich war — die Banden bei Betrachtung mit bloßem Auge oder einer schwachen Lupe durch Nadelstiche anpunktiert und hiernach mit dem Komparator ausgemessen. Nach alledem ist eine große Genauigkeit der Meßresultate nicht zu erwarten. Die Fehler dürften bisweilen einige Angström erreichen, doch sind sie oft wohl im Bereich der Zehntel liegend anzunehmen. Immerhin glaube ich im langwelligen Spektralgebiet mit dem Gitterspektrographen eine größere Genauigkeit erzielt zu haben, wie frühere Beobachter.

Ich lasse noch eine Zusammenstellung der in den Tabellen benutzten Abkürzungen folgen:

Abkürzungen.

A. = Ausläufer: ungefähr Anfang oder Ende einer Bande
Max. = Maximum
Mi. = Mitte
K. R. = Kante nach Rot
K. V. = Kante nach Violett
schw. = schwach
s. schw. = sehr schwach
g. schw. = ganz schwach, kaum mehr sichtbar
st. = stark
u. = unscharf
sf. = scharf
z. sf. = ziemlich scharf
schm. = schmal

Die hier benutzte Intensitätsbezeichnung ordnet sich der zehnstufigen Intensitätsskala etwa folgendermaßen ein:

1. ganz schwach, 2. sehr schwach, 3. schwach, 4. ziemlich schwach, 5. ohne besondere Bezeichnung, 6. ziemlich stark, 7. u. 8. stark, 9. u. 10. sehr stark.

Die mit römischen Ziffern bezeichneten Plattennummern beziehen sich auf den Quarzspektrographen, die mit arabischen auf den Gitterspektrographen.

§ 7. Die Temperatur der Chlorflamme.

Bisher ist die Chlorwasserstoffflamme stets so erzeugt worden, daß die beiden Gase erst in der Flamme selbst sich mischen und meist auch nur unter geringem Drucke ausströmen. Dadurch trägt die Flamme mehr den Charakter der Bunsenflamme und ihre Temperatur dürfte auch nur wenig höher sein. Der von mir benutzte Brenner bringt schon vor der Entzündung ein vollständiges Gemisch beider Gase zustande, das unter starkem Drucke ausströmt. Auf diese Weise bildet sich erst die richtige Knallgasflamme unter lautem Zischen aus. Ihre Temperatur ist beträchtlich höher wie die der Bunsenflamme. Mir schien es von Interesse, die ungefähre Feststellung derselben zu versuchen. Eine Verwendung von Thermoelementen war ausgeschlossen, da Platin in dieser Chlorflamme sofort schmilzt. Es blieb also nur das optische Pyrometer übrig. Ein Nernststift wurde in die Flamme gebracht und dessen Tempe-

ratur mittels eines Pyrometers nach Hollborn und Kurlbaum gemessen. Die Abweichung dieser von der wahren Flammentemperatur ist durch drei Umstände bedingt:

1. Die Störung der Flamme durch den hineingebrachten Fremdkörper.

2. Die Wärmeableitung nach außen.

3. Der Energieverlust durch Strahlung.

Punkt 1 macht sich vor allem bei geringen Dimensionen der Flamme bemerkbar, da die Größe meiner Chlorflamme beträchtlich kleiner war, als die vergleichsweise beutzte Bunsen- und Sauerstoff-Knallgasflamme, so halte ich eine Korrektion der in der Chlorflamme gemessenen Temperatur des Nernststiftes um 20% für angebracht.

Punkt 2 glaube ich in Anbetracht der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Stiftes vernachlässigen zu dürfen.

Punkt 3 ist zweifellos, insbesondere bei den hohen Temperaturen, von ausschlaggebender Bedeutung. Ich habe daher versucht, folgendermaßen dem Strahlungsverluste Rechnung zu tragen:

Sei t die absolute Meßtemperatur des Nernststiftes, T die absolute Flammentemperatur, so ist der Verlust durch Ausstrahlung:

$$V = \alpha t^4$$

die dem Stifte zugeführte Wärmemenge

$$U = \beta (T - t).$$

Gleichgewicht ist vorhanden, wenn

$$V = U \quad \text{also} \quad \alpha t^4 = \beta (T - t)$$

oder

$$T = t + \frac{\alpha}{\beta} \cdot t^4$$

Das Glied $\frac{\alpha}{\beta} \cdot t^4$ erscheint also als Korrektionsglied. Der Faktor $k = \frac{\alpha}{\beta}$ ist zunächst unbekannt. Für die Bunsenflamme jedoch ist er zu berechnen, da wir die wahre Flammentemperatur kennen. Aus den Untersuchungen von Hans Schmid[13]) u. a. ergibt sich ein Wert von $T = 1700^0$ C. Meine Beobachtungen ergaben in dieser Flamme für die Meßtemperatur des Nernststiftes $t = 1180$, hieraus berechnet sich $k = 1{,}17 \cdot 10^{-10}$. Wir müssen nun noch berücksichtigen, daß k für verschiedene Flammen nicht dasselbe ist, und zwar beruht das auf einer Verschiedenheit der Größe β, diese hängt zweifellos von der Strömungsgeschwindigkeit der Flammengase ab; in erster Annäherung darf man vielleicht β proportional mit der Strömungsgeschwindigkeit ansetzen, die für

meine Knallgasflammen etwa 4 mal größer war, als für die Bunsenflamme (255 Liter pro Stunde), d. h.:

$$k' = \frac{k}{4} = 0{,}29 \cdot 10^{-10}$$

mittels dieses Wertes erhält man folgende Tabelle:

Flamme	Meßtemperatur	Wahre Flammentemp. C°
Chlor-Wasserstoff	(1800)	2340
Sauerstoff-Wasserstoff	2250	3420

Auch der Vergleich der Verbrennungswärmen führt zu ähnlichen Werten. Die Verbrennungswärme von Chlor und Wasserstoff beträgt etwa 75 % von der bei Sauerstoff und Wasserstoff (bezogen auf gleiche H-Mengen); man sieht, daß die Temperaturen ungefähr in diesem Verhältnisse stehen. Schließlich will ich noch hervorheben, daß selbst ein Platindraht von 0,5 mm Durchmesser fast momentan in der Chlorflamme schmilzt, danach ist also die Temperatur auf beträchtlich über 2000° C zu schätzen. Alles in allem glaube ich, daß mit 2300—2400° C die Temperatur der Chlorknallgasflamme angesetzt werden muß, also 700° höher, als die der Bunsenflamme. — Ich möchte aber hier noch ausdrücklich betonen, daß die vorstehende Berechnung durchaus nicht den Anspruch auf eine genaue Feststellung macht.

Kapitel 1.

Die Erdalkalien.

A. Calcium.

§ 8. Allgemeines.

Die mit Calcium gefärbte Sauerstoffflamme gibt ein gelb-rotes, etwas ins Weißliche gehendes Licht. Die Chlorflamme hingegen hat eine viel rötlichere und gesättigtere Färbung. Der Grund hierfür liegt, wie wir unten sehen werden, an dem Verschwinden der grünen Bande bei $\lambda = 5535$ sowie der Orangebande bei $\lambda = 6035$ usw. Ich habe einige Versuche auch in der Weise angestellt, daß ich die Chlorflamme mit metallischem Calcium (unter Verwendung des elektrischen Ofens) färbte, ich erhielt dasselbe Spektrum. Für die endgültigen Aufnahmen wurde Calciumchlorid benutzt. Da dieses sehr hygroskopisch ist, so zeigten sich bei feuchtem Wetter nach langen Expositionszeiten Störungen in der Funktion des Schüttelapparates, doch konnte durch Auswechseln desselben der

Versuch fortgesetzt werden. Die Sauerstoffknallgasflamme wurde auf drei verschiedene Weisen untersucht; bei Färbung mit metallischem Calcium, mit Calciumnitrat und Calciumchlorid. Irgendwelcher Unterschied ist mit dem Auge nicht zu bemerken. Bei Verwendung von Calciumnitrat ist die am wenigsten intensive Lichtstärke vorhanden.

§ 9. Ausmessung und Beschreibung der Spektren.

Im nachfolgenden stelle ich das ganze für Calcium gewonnene Zahlenmaterial zusammen, um es nachher im Zusammenhange zu besprechen.

Zunächst die mit dem Gitterspektrographen erhaltenen Resultate:

Tabelle 1.[14])

Calcium metallisch in Sauerstoffflamme.

(Tafel I, 2.) (Platte 18)

Mitscherlich	Lecoq	Eder u. Valenta	Hartley I	Hartley II	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
657–	6499–			6468–	6512	A.	1
638	–6382	6442		–6394	6461	Max. st. verwaschene Bde.	2
					6368	A.	3
633–	6275		6253–	6346–	6318	A.	4
605	6191	6265	6116	6122	6256	Max. s. st. verwaschene Bde.	5
					6098	A.	6
			6075	6062	6035,2	z. sf. K. R. z. schw.	7
					6021,0	schw. K. R. auf konti-	8
605–	6044–				6008	schw. K. R. nuierlichem	9
–596	–5985	5983			5985,8	schw. K. R. Hinter-	10
				5966	5972	g. schw. K. R.? grunde	11
					5957,5	schw. K. R.	12
				5774	5732,5	g. schw. Bde.	13
		5727		5744	5718,5	K. V. (?) schw.	14
		5644		5617	5570	A.	15
				5578	5556	schw. K. V.	16
556–	5570–		5598–	5568–	5547	u. schw. K. V. (?)	17
–550	–5504	5543	–5485	–5514	5535,6	Max. s. st. (K. V.?)	18
		5517			5494	A.	19

Das durch Calciumnitrat hervorgebrachte Spektrum unterscheidet sich in nichts Wesentlichem von diesem, so daß ich Zahlen nicht anzugeben brauche und die Beschreibung zugleich mit der des Calciummetallspektrums zusammenfasse (die Nummern beziehen sich auf die der Tabelle 1): (1—3) in beiden Spektren gleich, von mittlerer Intensität, sehr breit und von ganz diffusem Charakter. Bis zur nächsten Bande (4—6) leitet eine leichte Aufhellung über.

(4—6) sehr stark, im Metallspektrum mit besonders kräftigem Maximum, das innerhalb der sehr breiten, diffusen Bande entschieden mehr nach Rot zu liegt. Die Bandengruppe (7—12) zeigt im Metallspektrum deutliche Auflösung, so daß ca. 4 Kanten sichtbar werden. Im Nitratspektrum sind sie bis auf die erste Kante nur ganz schwach angedeutet. (13—14) erscheint beim Nitrat auffallenderweise intensiver, auch schließt sich hier nach kürzeren Wellenlängen zu eine deutliche, wenn auch schwache Aufhellung an, bis zur Bande (15—19). Während diese im Metallspektrum sehr stark Intensität besitzt (obgleich im ganzen diffus), auch Spuren von Auflösung angedeutet sind, hat sie im Nitratspektrum ein weniger prägnantes Maximum. Die Breite der gesamten Bande erscheint durch schwache Ausläufer nach beiden Seiten hin vergrößert. Im Nitratspektrum folgen noch zwei äußerst schwache diffuse, aber schmale Banden, die wir im Metallspektrum vermissen.

Tabelle 2. Calciumchlorid in Sauerstoffflamme.

(Tafel I, 3.) (Platte 39.)

λ	Intensität u. Charakter	Bemerkungen	Nr.
6506	A.		1
6457	st. Max.		2
6371	A.		3
6347	schw. Max.	hier stört die Oxydbande sehr	4
6336	g. schw. K?		5
6319	u. K. R.		6
6249	st. Max.	durch die folgenden Banden ist die Fixierung sehr erschwert	7
6218	linienartig g. schw.	an der äußersten Grenze der Sichtbarkeit	8
6209,0	s. sf. K. R.	schwer zu sehen	9
6190	linienartig g. schw.	an der äußersten Grenze der Sichtbarkeit	10
6181,7	s. sf. K. R.	schwer zu sehen	11
6074	linienartig schw.	auf kontinuierlichem Grund der Ausl. der Oxydb.	12
6066	"		13
6048	"		14
6034,8	st. K. R. z. sf.	auf kontinuierlichem Grunde	15
6022	schw. K. R.		16
6010	schw. K. R.		17
5987	schw. K. R.		18
5935	st. Max.		19
5810	u. K. V. z. st.		20
5786	schw. K. V.?		21
5733	A.		22
5720	s. schw. K. V.		23
5599	A.		24
5535	s. st. Max.		25
5476	A.		26
5432	g. schw. Mi.		27
5376	g. schw. K. V.?		28

Tabelle 3.[14])

Calcium in Chlorflamme.

(Tafel I, 4 u. 5.) (Platte 21 u. 22.)

Mit-scher-lich	Lecoq	Eder u. Valenta			λ	Intensität u. Charakter	Nr.
	6348	6349	Lecoq in	Kirchhoff	6349	u. K. R. schw.	1
			Funke nach	in Funken-			
628	6310	6322	Chloridlö-	linien	6321	u. K. R. schw.	2
			sung 2 Lin				
623	6202–	6202	6220		6221,9	s. sf. schmallinienartig (K.?)	3
	–6181					s. schw.	
			6191	6206,7	6211,0	sf. s. st. K. R.	4
		6183		6193,7	6191,7	s. sf. schmallinienartig (K.?)	5
						s. schw.	
	6068	6069		6177,2	6183,4	sf. s. st. K. R.	6
	6044	6044			6074,4	schmallinienartige Bde. schw.	7
593	5933	5934			6065,6	„	8
	5817	5816			6048,8	„	9
					5936	Max. s. st. Bde. z. schm.	10
					5812	schw. K. V.?	11
					5800	g. schw. zweifelhaft	12

Die Betrachtung des Spektrums zeigt im äußersten Rot zwei verwaschene Banden (1 u. 2), die offenbar Andeutungen von Kanten nach Rot besitzen. Nach einem größeren Dunkelraum folgen zwei sehr intensive Banden (4 u. 6) mit scharfen Kanten nach Rot. Jeder dieser ist eine ganz schmale scharfe Kante (linienartig) (3 u. 5) vorgelagert. Diese sind in der mit Sauerstoff brennenden Flamme durch eine sehr starke Bande überdeckt, und falls man von ihrer Existenz nichts weiß, wohl kaum zu erkennen. Jedenfalls sind sie in der Flamme von bisherigen Beobachtern, soviel mir bekannt, nicht gesehen worden. Nach einer breiten Lücke folgen dann drei ganz schwache Banden (7, 8, 9), die fast wie unscharfe Linien aussehen, die beiden ersten näher aneinander, die dritte in etwa doppeltem Abstande. Es ist bemerkenswert, daß sie sich von fast dunklem Hintergrunde abheben. In einigem Abstand folgt dann die intensive Bande (10) mit mehr ausgeprägtem Maximum und diffusen Ausläufern nach beiden Seiten, von denen der nach Violett sich fast bis zur D-Linie erstreckt; jenseits dieser liegt noch eine schwache Bande (11) mit undeutlicher Kante nach Violett.

Für das kurzwellige Spektralgebiet lieferte der Quarzspektrograph folgendes:

Tabelle 4. Calcium metallisch in Sauerstoffflamme.

(Tafel II, 1.) (Platte XXXII.)

Eder u. Valenta[15])	Olmsted[16])	Auerbach[17])	λ	Intensität und Charakter; Bemerkungen	Nr.
			4580	Mi. g. schw. Bde.	1
			4559	Kn. V. schw. undeutlich	2
4550			4549		3
			4533		4
4515			4517	Mi. g. schw. Bde.	5
			4501	Andeutung einer Bde.	6
4465					
4435		4435			
	4403,2		4403	Kn. V. z. st. gut ausgebildet	7
4396	4384		4385		8
4362	4368		4367		9
	4352		4352		10
	4337				
4324					
	4311				
4294					
4257					
	4204,4		4204	K. V. z. schw.	11
4159					
4122	4124		4127	K. V. schw. undeutlich	12
	4106,3		4105,6	Kn. V. s. st.	13
4084	4084,6	4085	4084,3		14
	4068				
4042			4035	Andeutung einer Bde.	15
4002			4002,6	s. schw. Bd. (K. V.?)	16
3972	3968,4	3968	3968,9	K. V. s. st. aber durch Linie H. gestört	17
3942		3941			
3908	3896,1		3896	K. V. schw. Bde.	18
3880	3880		3883	K. V. g. schw.	19
			3873,2		20
	3858	3858	3857,2	K. V. z. schw.	21
			3859,9	K. V. z. schw.	22
3840	3833,9		3832,9	K. V. schw.	23
3815		3815			24
	3774,5		3774,4	K. V. st.	25
	3754,4		3754,1	K. V. z. schw.	26
3722			3714,8	Andeutung einer Bande	27
3687	3691,8	3693	3691,8	K. V. z. schw.	28
	3657,3		3657,4	K. V. st.	29
3644	3631,1				
3608	3590,0				
	3581,5	·	3585,8	g. schw. Bde. (K. V.?) durch kontin. Hintergrund f. verd.	30
3569	3564,5		3563,4	„ „ „ „ „	31
	3556,6				
3531					
3494	3494,6	3495	3497,6	K. V. st.	32
	3472,3	3472,5	3473,0	K. V. st.	33
3463		3462			
3429	3428,8	3429	3432	g. schw. Andeutungen von Banden auf starkem kontin. Hintergrunde	34
	3408,6		3411		35
			3382		36
			3371,2		37
	3347,6		3346,5		38
			3314		39
	3286,4		3287,4	K. V. z. st.	40

Bei Verwendung von Calciumnitrat erhielt ich dieselben Banden; sie waren alle deutlich ausgebildet, wenn auch nicht so gut, wie bei Benutzung von Metall. Irgendwelche besondere Banden konnte ich nicht finden.

Sämtliche Banden von Tabelle 4 zeigt auch die mit Calciumchlorid gefärbte Sauerstoffflamme, außerdem jedoch noch im Bereich $\lambda = 4055$ und 3685 eine weitere Bandengruppe. Diese sind nicht immer aufgelöst, so daß ich mich darauf beschränken muß, häufig nur die Enden und Maxima zu messen.

Tabelle 5. Calciumchlorid in Sauerstoffflamme, die Chloridbanden im Ultraviolett.

(Tafel II, 2.) (Platte XXXIV.)

λ	Intensität und Charakter; Bemerkungen	Nr.
4055	A. } z. schw. Bande unaufgelöst	1
4007	A. }	2
3995	A. } st. Bande unaufgelöst	3
3944	A. }	4
3925	A. }	5
3900	Max. } s. st. Bande unaufgelöst	6
3872	A. }	7
3838	Max. } s. st. Bande	8
3830	K. V. }	9
3826	K. V. st.	10
3819	K. V. st.	11
3765	K. V. s. st.	12
3740	K. V. st.	13
3733	K. V. st.	14
3728	K. V. st.	15
3725	K. V. z. st.	16
3719	K. V. z. st.	17
3695	}	18
3690	} Undeutliches K. V. einer z. schw. Bande	19
3685	}	20

Die Ausmessung und Erkennung dieser Banden — das muß hier ganz besonders betont werden, — ist durch die darüber gelagerten „Oxyd"-Banden und den sehr starken kontinuierlichen Hintergrund sehr erschwert und beeinträchtigt. Diese Übelstände fallen in der Chlorflamme natürlich fort. Trotzdem habe ich von einer vollständigen Ausmessung Abstand genommen, da bei dem Charakter der Banden auf diese Weise eine Identifizierung derselben mit denen von Tabelle 5, auf die es hier in erster Linie ankommt, schwer möglich ist.

Tabelle 6.
Calcium in Chlorflamme.

(Tafel II, 3.) (Platte XXXI)

Tab. 5: Nr.		Nr.
1 u. 2	scheint schwach vorhanden zu sein	1
3 u. 4	deutlich	2
5, 6 u. 7	deutlich	3
3876 } 3868	schwache schm. Bande, gemessen die beiderseit. A.	4 5
8 u. 9	deutlich	6
3812 } 3804	st. Bande, vielleicht aus zwei kaum getrennten bestehend, gemessen die zieml. scharfen Grenzen auf beiden Seiten	7 8
12	vorhanden (?) zum mindesten in sehr veränd. Aussehen	9
3754 } 3747	st. zwei schm. z. sf. begrenzte Banden, die sich nahezu berühren, es sind die Mi. derselben gemessen.	10 11
3693 } 3687	ebenso	12 13

Zum Schlusse dieses Paragraphen gebe ich noch eine Liste der in den verschiedenen Flammen beobachteten Calciumlinien.

Tabelle 7.
Calciumlinien in der

Sauerstoffflamme gefärbt mit			Chlorflamme
Metall	Nitrat	Chlorid	
4456 }	4456 }	4456 }	—
4455	4455	4455	—
4436 }	4436 }	4436 }	—
4435	4435	4435	—
4426	4426	4426	—
4319	4319	4319	—
4308	4308	4308	—
4303	4303	4303	—
4299	4299	4299	—
4290	4290	4290	—
4283	4283	4283	—
4227	4227	4227	4227
3969	3969	3969	—
3934	3934	3934	—
(3645)	3645	—	—
(3631)	—	—	—

§ 10. Diskussion der Spektren.

Zunächst hebe ich hervor, daß sich in keinem Falle irgendwelche Tatsachen ergeben haben, die auf ein Vorhandensein von

besonderen Nitratbanden hindeuten. Die Unmöglichkeit ihrer Existenz ist damit natürlich noch nicht erwiesen, da man annehmen könnte, infolge sehr schneller Dissoziation in der Flamme würde ihr Zustandekommen verhindert. Doch halte ich diesen Ausweg für unwahrscheinlich, gelingt es doch bei Benutzung des Chlorides, die Chloridbanden in beträchtlicher Stärke hervorzurufen, so daß selbst schwache Banden sichtbar werden. So müßte man wohl erwarten, Spuren von Nitratbanden, falls solche überhaupt vorhanden, konstatieren zu können.

Es wird sich des weiteren empfehlen, im Anschluß an die Tabellen die Gitteraufnahmen und die des Quarzspektrographen gesondert zu betrachten. In Tabelle 1 habe ich eine Reihe früherer Beobachtungen zum Vergleich herangezogen; ich entnehme die Zusammenstellung Kaysers Handbuch, Bd. V. Die Übereinstimmung meiner Zahlen mit den Vergleichswerten ist eine gute, wenn man bedenkt, daß letztere zum Teil aus Zeichnungen nach Okularbeobachtungen entnommen sind und meine Dispersion beträchtlich größer ist. Demzufolge zeigt auch die Bandengruppe (7—12) bei mir ein ganz anderes Aussehen. Ich erhalte dieselbe in Unterbanden aufgelöst und messe eine Anzahl von Kanten. Diese dürften wohl noch Köpfe von Banden sein, die ihrerseits noch nicht aufgelöst sind, wodurch sich auch der starke kontinuierliche Hintergrund erklären würde.

Ein völlig anderes Aussehen hat das Spektrum in der Chlorflamme (Tabelle 3). Man sieht, die Angaben Mitscherlichs sind recht unvollständig. Er hat selbst einige Hauptbanden gar nicht oder unvollständig gesehen. Obgleich nicht in der Chlorflamme gewonnen, sind die Resultate Lecoqs und Eders und Valentas schon weitgehender — allerdings sind auch bei ihnen gerade die ganz besonders interessanten Gruppen (3—6) und (7—9) undeutlich. Aus einem Vergleich von Tabelle 1 und Tabelle 3 ergibt sich, daß keine einzige Bande dem Spektrum in der Sauerstoffflamme und dem in der Chlorflamme gemeinsam ist. In diesem Sinne also kann man sagen, daß Calcium in diesen beiden Fällen ein vollständig anderes Spektrum ergibt. Auch der Charakter derselben ist sehr verschieden: in der Sauerstoffflamme treten äußerst verwaschene breite und auch kannelierte Banden (bzw. solche, die Andeutung von Kannelierung besitzen) auf. (Tabelle 1, 7—12, 16—18). In der Chlorflamme dagegen zeigen sich einerseits schmale Banden, andererseits solche, mit einzelnen ausgeprägten

Kanten; demzufolge erscheint das Spektrum mit kleiner Dispersion betrachtet, tatsächlich wie ein Linienspektrum und als solches beschreibt es auch Mitscherlich (s. Seite 281). Auch selbst bei der hier verwendeten größeren Dispersion erhält sich der linienartige Charakter des Spektrums an zwei Stellen: einmal bei $\lambda = 6074,4$; $\lambda = 6065,6$ und $\lambda = 6048,8$ (die beiden ersten sind bisher noch nicht getrennt gemessen worden), drei sehr schmale Banden etwa bei der hier benutzten Spaltbreite von der Breite einer D-Linie auf fast völlig lichtlosem Hintergrunde. Zweitens den beiden sehr starken Kanten 4 und 6 vorgelagert finden sich zwei äußerst schmale Banden oder Linien. Diese sind bisher in der Flamme überhaupt noch nicht beobachtet worden, nur Lecoq[18]) hat sie im Funken nach Chloridlösung erhalten und zeichnet sie als ganz scharfe Linien. Ferner hat Kirchhoff[19]) im Funkenspektrum an dieser Stelle einige Linien angegeben. Die eine identifiziert Kayser mit der von Lecoq und reiht sie in das Linienspektrum ein. Sonst sind diese Linien nirgends aufgeführt worden.

Erwähnen möchte ich noch, daß Meisenbach im Bogenspektrum von Calciumchlorid, das er mit großem Gitter untersucht, eine ganze schwache Bandengruppe erhält mit Kopf bei $\lambda = 6224,7$ endigend bei $\lambda = 6219$. Doch scheint er dieser Feststellung geringen Wert beizulegen, da er diese Zahlen nicht in seine Tabellen aufnimmt. Auch glaube ich kaum an eine Identität mit den unsrigen. Bei der enormen Intensität des Bogenspektrums treten naturgemäß eine große Anzahl von Banden auf, die sonst nicht sichtbar werden.

Aus Tabelle 2 können wir entnehmen, daß wir die Frage, ob der Kombination Metall-Chlorflamme ein besonderes Spektrum (in dem hier betrachteten Bereich) zukommt, mit nein zu beantworten. Denn in der Tat treten in der mit Chlorid gefärbten Sauerstoffflamme (Tabelle 2) dieselben Banden auf wie in der Chlorflamme (Ausnahmen bilden nur einige lichtschwache Banden, deren Nichtvorhandensein in der Chlorflamme ganz zweifellos auf Intensitätsunterschiede zurückzuführen ist). Tabelle 2 enthält im wesentlichen die Banden von Tabelle 1 und 3. Wir haben also ein Gemisch von beiden Spektren vor uns. Es zeigt sich hier sehr augenfallig, daß ein Teil der stärksten Chloridbanden in die breiten, verwaschenen Banden eingebettet ist. Hieraus erklärt sich die Schwierigkeit überhaupt, die Chloridbanden in der gewöhnlichen Sauerstoffflamme zu sehen und zu messen, und Einzelheiten sind daher bisherigen Be-

obachtern entgangen. Dazu kommt dann noch, daß, da das Chlorid in der Flamme sehr rasch Chlor verliert, die Chloridbanden nur ganz schwach auftreten, wenn nicht dauernd und schnell frisches Chlorid zugeführt wird, eine Bedingung, die bei vielen Methoden der Flammenfärbung nicht erfüllt ist. Wie wesentlich dieses ist, beweist am besten der Umstand, daß es mir selbst in der Knallgasflamme, wo man doch sehr starke Dissoziation anzunehmen hat, gelungen ist, die äußerst feinen Chloridbanden mit derartiger Intensität hervorzubringen, daß sie trotz der darübergelagerten breiten Banden noch zu sehen und ungefähr zu messen waren (Tabelle 2, Nr. 8—14).

Auf einen Umstand möchte ich hier ganz besonders hinweisen. Ich bemerkte schon oben, daß in der mit Metall (bzw. Nitrat) beschickten Sauerstoffflamme zwei ihrem Charakter nach gänzlich verschiedene Bandenarten vorkommen. Es fragt sich, ob sich diese auch durch ein verschiedenes Verhalten in der Chlorflamme unterscheiden. Ein Vergleich zeigt nun, daß zwar beide Bandenarten in der Chlorflamme völlig verschwinden, aber es offenbart sich doch ein ganz prinzipieller Unterschied: den breiten, verwaschenen Banden entsprechen nämlich in der Chlorflamme gewisse Banden, während an der Stelle der kannelierten Banden überhaupt keine Spektralerscheinungen auftreten.

Wir wenden uns nun dem kurzwelligen Teil des Spektrums zu (Tabelle 4—6). Zunächst einige Worte über das Metallspektrum Tabelle 4. Die Werte Olmsteds habe ich in aller Ausführlichkeit beigefügt. Man sieht, daß meine Zahlen die Olmstedschen in erfreulicher Weise bestätigen. Die vorhandenen Abweichungen erklären sich vollständig einerseits durch die geringe Dispersion meines Quarzspektrographen, bei dem eng aneinanderliegende Kanten nicht getrennt erscheinen. Andererseits ist in der Wasserstoff-Sauerstoff-Knallgasflamme das kontinuierliche Spektrum besonders kräftig ausgebildet, wodurch schwächere Banden leicht verdeckt werden. Das Auftreten einiger neuer Banden, die Olmsted nicht beobachtet hat, führe ich auf die höhere Temperatur meiner Flamme und die größere Lichtstärke meines Apparates zurück.

Die von Olmsted sehr abweichenden Resultate Eders und Valentas können, wie meine Tabellen beweisen, nicht auf Rechnung ihrer geringen Dispersion gesetzt werden, sind also zweifellos durch die Benutzung der Bunsenflamme begründet, wo die in Frage kommenden Banden, selbst bei enorm langen Expositionszeiten,

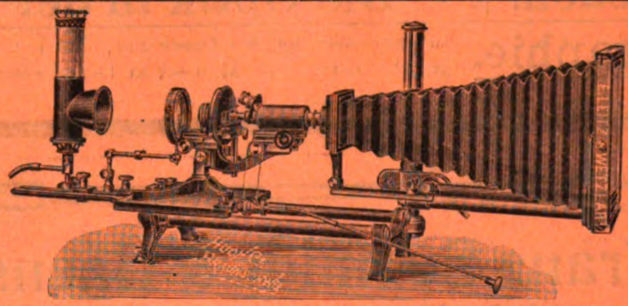
immer noch an der Grenze des Beobachtbaren liegen, so daß ihre Struktur nicht genügend erkannt werden kann und ihre Ausmessung unsicher bleibt.

Sämtliche eben erwähnten Banden bleiben in der Chlorflamme aus. Ferner hat sich hier ein sehr merkwürdiges Resultat ergeben: Tabelle 5 zeigt die Banden, die ich in der mit Calciumchlorid gefärbten Sauerstoffflamme neben den sonstigen Metallbanden erhalten habe. Überraschenderweise zeigt nun die Chlorflamme nicht vollständig dieselben Banden. Zwar liegen sie ungefähr in demselben Wellenlängenbereich, aber sie sind zum Teil deutlich verschieden, so daß man sie tatsächlich als neue Banden bezeichnen muß. Es sind das in Tabelle 6 Nr. 4, 6, 8 und 9. Bei direktem Nebeneinander beider Spektren ist der Unterschied sehr auffallend. Eine Täuschung erscheint ausgeschlossen. Ferner läßt sich mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß eine Anzahl von Banden der Tabelle 5, so Nr. 10 und 11 und 13—17, in der Chlorflamme ausbleibt. Dieser Befund bedeutet also, daß der Kombination Metall-Chlorflamme bei Ausschluß des Sauerstoffes charakteristische Banden zugehören.

Zum Schluß noch eine kurze Bemerkung zu Tabelle 7. Ich führe hier die Calciumlinien auf, die ich in der Flamme beobachtet habe, in der Sauerstoffflamme sind es Nr. 14—16. Die geringen Unterschiede bei Verwendung von Metall, Nitrat oder Chlorid sind belanglos, da die bisweilen fehlenden Linien, wenn überhaupt, nur sehr schwer sichtbar werden. Sehr in die Augen fallend ist dagegen die enorme Linienarmut der Chlorflamme: hier beobachten wir einzig und allein die sogenannte Flammenlinie, die auch im Bunsenbrenner auftritt. Selbst die sonst so kräftigen und charakteristischen Calciumlinien H und K bleiben aus.

(Fortsetzung folgt in Heft 10.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



Metzger & Wittig, Leipzig.

X. Band. Ausgegeben im Januar 1912. Heft 10.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,
o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,
a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit fünf Tafeln.

1912

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Referate.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band. 1912. Heft 10.

Vergleichende Untersuchungen über Spektren in der Sauerstoff-Wasserstoff- und in der Chlor-Wasserstoff-Knallgasflamme.

Von

Alfred Harnack.

Mit 2 Figuren und 5 Tafeln.

(Fortsetzung aus Heft 9.)

B. Strontium.

§ 11. Allgemeines.

Das Aussehen der mit Strontium gefärbten Chlorflamme erscheint dem Auge prachtvoll tiefrot, am besten ist diese Nuance vielleicht als kirschrot zu bezeichnen. Im Gegensatz hierzu besitzt die Sauerstoffflamme eine etwas ins Gelbliche gehende rote Färbung, was durch das Auftreten der Orangebande bei $\lambda = 6056$ in dieser Flamme verursacht ist. Die Chlorstrontiumflamme ist zweifellos als eine der schönsten Flammenerscheinungen zu bezeichnen.

Was die Lichtstärke anbetrifft, so ist sie entschieden geringer als bei der entsprechenden Flamme des Calciums, was sich bei der Herstellung der Aufnahmen sehr erschwerend bemerkbar machte. Trotzdem gelang es schließlich gute Spektralbilder zu erhalten. Anfangs wollte ich in Analogie wie beim Calcium das Spektrum der mit metallischem Strontium gefärbten Sauerstoffflamme hervorbringen. Es stand mir eine Menge von 5 g Strontium zur Verfügung. Ein Vorversuch mit einer ganz geringen Spur, die ich in das Porzellanrohr des elektrischen Ofens brachte, zeigte, daß auf diese Weise eine kräftige Flammenfärbung erzielt werden konnte, doch nicht auf hinreichend lange Zeit, wie es eine photographische

Aufnahme verlangt. Da die Menge innerhalb der kurzen Zeit der anhaltenden Färbung wohl nicht verdampft sein konnte, so nehme ich an, daß vorhandene Spuren von Sauerstoff das Metall oxydiert haben, und infolge der geringeren Flüchtigkeit des Oxydes die Ofentemperatur zur Verflüchtigung dann nicht mehr hinreichte. Statt dessen habe ich Strontiumoxyd benutzt, das ich direkt in die Knallgasflamme brachte. Deren Temperatur ist hoch genug, um die gewünschte Färbung hervorzubringen. Das Nitrat ließ sich im Schüttelapparat verwenden.

§ 12. Ausmessung und Beschreibung der Spektren.

Ich gebe wiederum zunächst die Ergebnisse der Ausmessung und füge bei den Gitterspektren auch eine Beschreibung hinzu. Zwischen den mit Oxyd oder Nitrat erzeugten Spektren habe ich keine Unterschiede entdecken können.

Tabelle 8.

Strontiumoxyd oder Strontiumnitrat in Sauerstoffflamme.

(Tafel II, 4.) (Platte 28).

Mitscherlich[20]	Eder u. Valenta	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen		Nr.
692—679	6863, 6828	(6766)	A. einer Bande weiter nach Rot	Diese drei sehr verwaschenen u. sehr breiten Bdn. gehen ineinander über. Die A. bezeichnen hier die ungefähren Enden der starken Teile	1
678—653	6695	(6729)	A. } starke Bande, scheint zwei undeutliche Maxima zu haben		2
	6665	(6665)	Max.		3
	6628	6578	Max.		4
		6527	A.		5
650—643		6501	A.		6
	6464	6460	Max. z. st.		7
		6376	A.		8
	6275	6262	Mi. schw. br. Bande		9
	6233	6199	Mi. schw. br. Bande		10
610—605	6192	6111*)	Mi. schw. br. Bande		11
		6097,3*)	sehr eng aneinanderliegende st. K. V.		12
		6091,2*)			13
		6084,7*)			14
	6060	6077,4*)			15
	6032	6055,7*)	Max. (K. V.?) s. st.		16
		6007,0*)	A.		17
		5971	Mi. schm. Bde. z. schw.		18
	5914	5940	K. V. breiter z. schw.		19

*) Diese Werte sind Platte 24 entnommen.

Strontiumnitrat oder Strontiumoxyd in Sauerstoffflamme. Im Rot ist das Spektrum sehr verwaschen; nur zwei etwas dunklere Stellen trennen das Ganze in drei äußerst unscharfe und breite Banden. Die am weitesten nach Rot gelegene ist nur noch mit ihren Ausläufern (1) zu sehen, die mittlere (2—5) ist ganz besonders breit, aber von großer Helligkeit, in der Mitte glaubt man eine geringe Abnahme der Intensität zu sehen, so daß zwei Maxima entstehen (3 und 4). Die folgende Bande ist auch sehr breit, stark und äußerst verwaschen (6—8). Nach einem größeren Zwischenraume zeigen sich zwei unscharfe weniger breite Banden (9 und 10). Hierauf folgend haben wir die komplizierte Orangebandengruppe von enormer Intensität. Sie beherrscht das gesamte Spektrumbild. Nach einer schwachen Bande (10), die Spuren von Auflösung zeigt, werden vier ganz nah aneinanderliegende Kanten (11—14) sichtbar, die in das intensive Maximum (15) auslaufen, das seinerseits nach Violett zu ziemlich plötzlich an Intensität verliert, so daß eine Kante (16) vorhanden zu sein scheint. Direkt anschließend eine breite, starke Aufhellung mit Ausläufern bis etwa $\lambda = 6007$. Es folgen schließlich noch zwei unscharfe, schmale Banden (11 und 12), von denen die zweite offenbar eine unscharfe Kante nach Violett hat.

Tabelle 9.

Strontiumchlorid in Sauerstoffflamme.

(Tafel II, 5.) (Platte 24.)

λ	Intensität und Charakter; Bemerkungen	Nr.
6771	A. einer Bande weiter nach Rot	1
6741 }	K. R. einer Bande sehr breit sich nach V. erstreckend bis zur nächsten Kante	2
6687 } (?)	Max. unsicher, weil wenig ausgeprägt	3
6613,5	K. R. st. in der Intensität nach V. schnell abfallend	4
6478,1	K. R. schw.	5
6364,1 }	K. R. schw.	6
6359,7 }	K. R. s. st.	7
6238	Mi. schm. Bde. auf schw. kontinuierl. Grunde	8
6229	Mi. schm. Bde.	9
6111		10
6097,3		11
6091,2		12
6084,7	siehe Tabelle 8	13
6077,4		14
6055,7		15
6007,0		16
5973	Mi. s. schw. Bde.	17
5942	K. V. s. schw. Bde.	18

Beschreibung (Tabelle 9): Das Spektrum beginnt mit einer schwachen, breiten Bande (1), deren Ausläufer nach Rot nicht mehr zu sehen sind, nach Violett aber bis zur nächsten Bande (2 und 3) kaum merklich überleiten. (2 und 3) zeigen eine deutliche Kante nach Rot, im übrigen ist die Bande stark, aber sehr breit, die Intensität fällt nach kurzen Wellenlängen nur sehr langsam ab und ist auch bei der Kante der nächsten Bande noch merklich. Diese ist stärker und besser ausgebildet als die vorige und die ganze Bande bedeutend schmäler. Nach einer größeren Lücke folgt eine mäßig starke Bande (5) mit sehr unscharfer Kante nach Rot, dieser schließt sich ebenfalls nach größerem Zwischenraum eine Bande mit Doppelkante nach Rot an. Die Vorbande (6) ist nur schwach, die Hauptbande (7) aber sehr stark, trotzdem aber nach Violett zu in der Intensität schnell abfallend, und daher schmäler als die bisherigen Banden. Ziemlich isoliert zeigen sich dann zwei schmale unscharfe Banden (8 und 9). Diese beeinträchtigen die Banden 10 und 11 von Tabelle 8, so daß diese nicht zu messen sind, sich nur ihr Vorhandensein feststellen läßt. Nach der komplizierten Orangebande sehen wir noch zwei schmale, schwache Banden (17 und 18).

Tabelle 10.
Strontium in Chlorflamme.

(Tafel II, 6.) (Platte 32.)

Mitscherlich [20])	Eder u. Valenta	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
675	6731	6744	K. R. } z. schw.	1
		6716	A. }	2
663		6620,7	K. R. einer ganz schm. Bde.	3
		6614,2	K. R. } s. st. Bde.	4
650—645	6597	6568	A. }	5
		6478,3	K. R. } z. schw.	6
		6445	A. }	7
636	6351	6360,5	K. R. } s. st. Bd. stärkste des Spektrums	8
		6319	A. }	9
610—608		6235	K. R. schw. Bde.	10

Beschreibung (Tabelle 10): Sämtliche Banden haben relativ scharfe Kanten nach Rot. Die erste ist ziemlich schwach (1 und 2), die zweite sehr stark und mit Vorkanten versehen (3, 4, 5), die folgende wieder schwach und mit weniger scharfer Kante (6 und 7). (8, 9) ist entschieden die kräftigste von allen mit gut ausgebildeter Kante. Als letzte zeigt sich eine schwache, undeutliche Bande (10); es ist bemerkenswert, daß alle Banden im Vergleich

zu denen des mit Nitrat bzw. Oxyd erzeugten Spektrums in der Sauerstoffflamme schmal sind und durch große, völlig dunkle Zwischenräume getrennt sind. —

Es folgt nun das mit dem Quarzspektrographen gewonnene Zahlenmaterial (Tabelle 11).

Tabelle 11.

Strontiumnitrat oder Oxyd in Sauerstoffflamme.

(Tafel III, 1.) (Platte XXXV.)

Eder u. Valenta	Olmsted	Auerbach	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
			3288	K. V. } fraglich wegen H_2O-Bande	1
			3337	K. V. } fraglich wegen H_2O-Bande	2
			3389,5	K. V. weit abschattiert nach Rot	3
			3445,8	K. V.	4
		3505	3500	K. V. schw.	5
			3524	K. V. schw.	6
			3544	K. V. schw.	7
			3566	K. V. schw.	8
			3584	K. V. schw.	9
3612	3623				
	3639				
	3641,8				
	3646,0				
	3649,0				
	3652,2	3652			
	3655				
	3663		3661	u. s. st. Bande K. R.?	10
	3690			starker kontinuierl. Grund	
	3706		3707	u. K. R.?	11
	3735,3		3734,4	K. V. st.	12
	3743,5				
	3760,0				
	3779,3				
	3783,0		3782	K. V. s. st.	13
	3786,7				
	3791				
	3790,9				
	3794,0			starker kontinuierl. Grund	
	3797,6				
3806	3803,7	3804	3806	K. V. st.	1
	3809,6				
	3813				
			3876	K. V. schw.	15
	3897,0	3897	3896,3	K. V. st.	16
	3914,3				
	3946,1	3939			
	3976	3962			
	3993,8	3993	3996,8	K. V.	17
	4014,3	4015			
	4027,0		4029,9	u. K. V.	18
		4045			

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Eder u. Valenta	Olmsted	Auerbach	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
	4058,74		4058,1	u. K. V.	19
	4080,6				
	4093,80		4094,8	K. V.	20
	4102,0				
	4113,99	4114	4113,6	K. V.	21
	4134,8	4136	4133	K. V. schw.	22
	4163,27				
	4167,4	4168	4167,7	K. V. st.	23
	4183				
	4189				
	4197,1				
	4210,0				
	4224				
4259	4237				
4292	4281,4	4282	4279,6	K. V. st.	24
	4303,1		4301,9	„ „	25
4328	4324,8				
	4341,3	4347	4340	K. V. st.	26
4357	4362,1	4355	4352,2	„ „	27
4391	4384				
	4400,38	4403	4400,3	K. V. st.	28
4430	4421,46	4423	4421,3	„ „	29
	4442,8				
4470	4463,7		4468	K. V.	30
4505	4484,1				
	4524,5		4526	K. V. schm. Bande	31
	4545,82		4551	Mi. schm. Bande (beiderseits ziemlich scharf begrenzt)	32
	4565,4	4563	4563	Mi.	33
	4589,4	4583			
	4644,0				
	4653,6				
	4673,6		4677	Mi. schm. Bande	34
	4693,4		4696	K. V. schm.	35
	4727,0				
	4747,2				
	4754,5				
	4765,0				
			4784	schm. Bande (od. Linie?)	36
			4935	K. V. schw.	37
			5109	Mi. br. u. Bande	38
			5212	u. K. V.	39
			5251	K. V. schm. Bde.	40
			5297	Mi. br. u. Bde.	41
			5368	„ „ „	42
			5445	K. V. schw.	43
			5471	„ „	44
			5494	„ „	45

Bei Benutzung von Strontiumnitrat ergab sich dasselbe Spektrum, nur waren die Banden etwas weniger deutlich ausgebildet. Die mit Strontiumchlorid gefärbte Flamme zeigt sämtliche in Tabelle 11

aufgeführte Banden, außerdem aber noch eine Anzahl besonderer Banden, die nachfolgende Tabelle 12 enthält.

Tabelle 12.

Strontiumchlorid in Sauerstoffflamme; die besonderen Banden.

(Tafel III, 2.) (Platte XXXV.)

λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
4032,7	A. } st.	1
4013,8	u. K. V. } st.	2
4003,9	A. } st.	3
3987,1	u. K. V. } st.	4
3963,3	sf. K. V. s. st.	5
3938,4	" "	6
3927,4	Mi. g. schw. Bde.	7
3912,1	A. } z. st.	8
3895,2	u. K. V. } z. st.	9

Ich muß hier darauf verzichten, die Resultate Olmsteds als Vergleich beizufügen. Bei den hier in Frage kommenden Chloridbanden liegen die Kanten so dicht aneinander, daß ich sie mit meinem Quarzspektrographen nicht aufgelöst erhalte, wie Olmsted. Ich muß mich deshalb darauf beschränken, Köpfe bzw. Maxima der Bandengruppen zu messen, so daß meine Zahlen nur relativen Wert haben. Doch genügen sie für den hier allein beabsichtigten Vergleich mit dem Spektrum der Chlorflamme. Übrigens betone ich noch, daß selbst, wenn mir ein Apparat mit größerer Dispersion zur Verfügung stehen würde, seine Benutzung an der Lichtschwäche der Banden in der Chlorflamme scheitern müßte. In der Chlorflamme habe ich sämtliche Banden der Tabelle 12 erhalten, ohne daß mir irgend eine Verschiedenheit aufgefallen wäre, außer diesen aber noch eine Gruppe sehr schwacher Banden, deren Wellenlängen folgende sind:

Tabelle 13.

Banden in der Chlorflamme.

(Tafel III, 3.) (Platte XXXI.)

λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
4437	K. V. schw. Bde.	1
4415	Mi. s. schm. g. schw. Bde.	2
4353	K. V. schw. Bde.	3
4335	Mi. s. schm. g. schw. Bde.	4

Endlich stelle ich noch eine Tabelle zusammen, die das Auftreten von Linien charakterisieren soll:

Tabelle 14.
Strontiumlinien in der

Sauerstoffflamme, gefärbt mit			Chlorflamme	Nr.
Oxyd	Nitrat	Chlorid		
5522	—	—	—	1
4962	4962	4962	—	2
4872	4872	4872	—	3
4832	4832	4832	—	4
4812	4812	4812	—	5
4784	4784	4784	—	6
4742	4742	4742	—	7
4722	4722	4722	—	8
4608	4608	4608	4608 z. schw.	9
4216	4216	4216	4216 s. schw.	10
4078	4078	4078	4078 s. st.	11

§ 13. Diskussion der Spektren.

Die Beobachtungen haben auch bei Strontium keine Anhaltspunkte für die Existenz von Nitratbanden ergeben. Noch weniger als bei Calcium erscheint mir hier die Dissoziation als Grund für dieses negative Resultat wahrscheinlich, da ich das Strontiumnitrat im Schüttelapparate verwandte. Es gelangt hierbei dauernd so rasch neues Salz in die Flamme, daß man wohl auch das Vorhandensein unzersetzter Produkte in der Flamme annehmen muß.

Ähnlich wie bei Calcium zeigt sich bei Strontium — wir betrachten zunächst wieder den langwelligen Teil des Spektrums auf Grund der Gitteraufnahmen — in der mit Oxyd (oder Nitrat) gefärbten Sauerstoffflamme im Rot außerordentlich breite, verwaschene Banden, von denen sich eine beispielsweise über einen Bereich von mehr als 200 A. erstreckt. Bringt man nun Chlorid in die Flamme, so treten diese verwaschenen Banden natürlich auch auf und stören die Chloridbanden derart, daß eine exakte Feststellung überhaupt unmöglich ist. Demzufolge sind auch die Angaben von Eder und Valenta recht abweichend von denen von mir in der Chlorflamme erhaltenen Zahlen. Hier sind nämlich alle genannten Unzuträglichkeiten völlig beseitigt; wir erhalten in der Chlorflamme einen ganz neuen Anblick vom Spektrum. Die verwaschenen übermäßig breiten Banden sind verschwunden, Kanten treten sehr deutlich hervor, und die Breite der Banden läßt sich beurteilen; Einzelheiten, wie

schmale Vorbanden (Tabelle 10, Nr. 3) und dergleichen, werden erst sichtbar. Mitscherlich hat im wesentlichen die Hauptbanden gesehen, aber auch bei ihm finden sich an zwei Stellen ($\lambda = 600$ bis 645 und $\lambda = 610$ bis 608) noch Banden, die sicherlich nicht dem Chlorid angehören, da er sie auch in der Sauerstoffflamme sieht (Tabelle 8) Bei sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff konnte ich feststellen, daß die Strontiumchlorflamme mit der durch Oxyd oder Nitrat gefärbten Sauerstofflamme keine einzige Bande gemeinsam hat. Ganz besonders empfindlich ist das Auftreten der gelb-orangen Bande (Tabelle 8, Nr. 12—18), hier genügen schon ganz geringe Spuren von Sauerstoff, um diese Banden erscheinen zu lassen; sie verhält sich analog wie die grüne Bande des Calciums.

Andererseits aber hat sich ergeben, daß die Banden der Chlorflamme bei Benutzung von Chlorid auch in der Sauerstoffflamme auftreten. Besser als Tabelle 9 zeigt dies ein direkter Vergleich der Spektren durch Übereinanderlegen. Man erkennt auf diese Weise oft noch gerade das Vorhandensein einer Bande und kann sie unschwer identifizieren, wo mit Ausmessen nicht mehr viel zu erreichen ist und die Übereinstimmung der Zahlenwerte zu wünschen übrig läßt.

Ich muß an dieser Stelle noch erwähnen, daß zu meinen eben angeführten Ergebnissen in eigenartigem Gegensatz das Spektrogramm steht, das Hagenbach und Konen[21]) in ihrem Atlas der Emissionsspektren für die Strontiumflamme veröffentlichen. Sie geben an, daß sie Strontiumnitrat in die Leuchtgassauerstoffflamme eingeführt haben und trotzdem erhalten sie, wie deutlich zu sehen, eine Anzahl von Banden mit Kanten, die nach meinen Untersuchungen ganz zweifellos dem Chlorid angehören. Auch die Banden im Ultraviolett sind identisch mit solchen, die ich nur bei Verwendung von Chlorid bzw. in der Chlorflamme konstatieren konnte. Die Werte für die Kanten, die ich bei Hagenbach und Konen ablese, stimmen gut mit den meinigen überein. In der kurzen Besprechung des Spektrums erwähnen Hagenbach und Konen auch die beiden Kanten $\lambda = 6731$ und $\lambda = 6597$, deren Zugehörigkeit zum Chlorid nach Eder und Valenta sie hervorheben, aber offenbar anzweifeln. Auf Grund meiner Ergebnisse mit der Chlorflamme glaube ich bestimmt sagen zu dürfen, daß bei der Hervorbringung dieses Spektrums Chlor in irgendwelcher Form anwesend gewesen sein muß.

Bemerkenswert erscheint mir wiederum, daß auch bei Strontium an die Stelle der breiten, verwaschenen Banden in der Sauerstoffflamme in der Chlorflamme schmälere, mit Kanten versehene, treten, während die Andeutungen von Kannelierung besitzende gelborange Bandengruppe der Sauerstoffflamme in der Chlorflamme ausbleibt, ohne daß andere Banden in diesem Spektralgebiete auftauchen.

Wir gehen nun zu der Besprechung des kurzwelligen Spektralgebietes über. In Tabelle 11 habe ich die Resultate Olmsteds wieder vollständig mit angegeben. Ist die Übereinstimmung meiner Werte mit den seinigen auf den ersten Blick keine so gute, wie bei Calcium, so erklärt sich das durch den Charakter der Strontiumbanden: diese sind sehr dicht gelagert und besitzen sehr zahlreiche Kanten, die ich größtenteils nicht aufgelöst erhalte. Ein eingehender Vergleich unter Heranziehung von Olmsteds Tabellen zeigt jedoch, daß ich, was die stärkeren Banden anbelangt, in guter Übereinstimmung mit Olmsted bin und sonstige Abweichungen sind oft darauf zurückzuführen, daß Olmsted Mitten von Banden mißt oder schwächere Banden bei mir durch den sehr stark ausgebildeten kontinuierlichen Grund verdeckt sind.

Offenbar infolge der höheren Temperatur meiner Flamme habe ich eine ganze Anzahl neuer Banden erhalten. Interessant ist, daß diese sich bis jenseits $\lambda = 3300$ erstrecken. Auerbach scheint bei $\lambda = 3505$ eine Spur derselben gesehen zu haben. Ich messe hier insgesamt 9 Kanten nach Violett. Auch im sichtbaren Gebiet zwischen $\lambda = 4784$ und $\lambda = 5494$ habe ich Banden erhalten, die, soviel mir bekannt, noch nicht beobachtet wurden.

Was nun die Chlorflamme anbelangt, so konnte ich wiederum konstatieren, daß dieses ganze System sogenannter Metallbanden nicht erscheint. Dieses Ausbleiben ist sicherlich nicht auf zu niedrige Temperatur oder dergleichen zurückzuführen, ist doch die Strontiumchlorflamme durchaus nicht ohne alle Banden im Ultraviolett. So zeigt sie sämtliche Banden der Tabelle 12, wie die mit Chlorid gefärbte Sauerstoffflamme.

Analoge Besonderheiten wie bei Calcium habe ich bei Strontium nicht gefunden. Die neuen Banden, die ich in der Chlorflamme allein erhalte, sind leider außerordentlich schwach. Infolgedessen ist es möglich, daß sie in der mit Chlorid gefärbten Sauerstoffflamme zwar auftreten, aber durch die Metallbanden bzw. den kontinuierlichen Hintergrund völlig verdeckt werden. Ich bin daher nicht in der Lage, hierüber irgend eine Entscheidung zu fallen.

Wiederum sehr auffallend zeigt Tabelle 14 die Linienarmut der Chlorflamme. Zwar erhalten wir hier außer der sogenannten Flammenlinie des Strontiums $\lambda = 4078$ noch zwei weitere, aber es ist zu betonen, daß die Flammenlinie mit ungeheurer überwiegender Intensität auftritt; die Linie $\lambda = 4216$ ist übrigens nur bei langen Expositionszeiten, und auch dann nur schwach zu sehen.

C. Barium.

§ 14. Allgemeines.

Barium nimmt, was sein Spektrum anbelangt, eine Sonderstellung unter den Erdalkalien ein. Es zeigt nämlich eine ungeheure Menge von kompliziert aufgebauten und sehr dicht gelagerten Banden. Kayser[22]) schätzt die Anzahl der Bandenlinien insgesamt auf 20—30 Tausend Untersuchungen mit geringerer Dispersion, auf denen die älteren Angaben fußen, können hier natürlich nichts ausrichten. Es liegen aber neuerdings schon Arbeiten vor, so von Olmsted[6]) und insbesondere von Börsch,[12]) die mit ganz großer Dispersion — letzterer mit einem Konkavgitter von 6 m Krümmungsradius — erfolgreich in den komplizierten Bau des Spektrums eingedrungen sind. Da ich mit meinen Hilfsmitteln diese Detailarbeiten in bezug auf Systematik und Genauigkeit nicht überbieten kann, so habe ich von vornherein darauf verzichtet, meine Spektrogramme einer vollständigen Ausmessung zu unterwerfen; ich beschränke mich vielmehr darauf, das Verhalten der verschiedenen Banden zu untersuchen und gebe nur, soweit es mir von Wert erscheint, Zahlen an.

Zur Flammenfärbung wurde Chlorid und Nitrat verwandt (Metall stand mir nicht zur Verfügung, auf eine Beschaffung verzichtete ich nach den Erfahrungen mit Strontium). Während Barium der Sauerstoffflamme eine grünlich-weiße Farbe verleiht, zeigt die Chlorflamme einen mehr tiefgrünen Farbton. Allerdings ist die Intensität der Flamme nicht groß, so daß die Aufnahme des Spektrums mit dem Gitterspektrographen Schwierigkeiten machte.

§ 15. Diskussion der Spektren; Ausmessung.

Wie bei Calcium und Strontium habe ich keine dem Nitrat zugehörigen Banden erhalten. Die sogenannten Metallbanden fand ich in der Sauerstoffflamme auch bei Verwendung von Nitrat gut

ausgebildet. Überhaupt scheint mir die Sauerstoff-Wasserstoff-Knallgasflamme wesentlich günstigere Bedingungen für die Beobachtung derselben zu bieten. Olmsted, der bei seinen Versuchen das Leuchtgas-Sauerstoffgebläse benutzt, erhält nur bis $\lambda = 3813$ Banden, während es mir gelungen ist, solche deutlich bis $\lambda = 2376$ zu verfolgen und noch etwa bis $\lambda = 2330$ Andeutungen zu finden, also ca. 1500 A. weiter ins Ultraviolett hinein. Ich messe insgesamt 32 neue Kanten nach Violett, die mit wenigen Ausnahmen deutlich hervortreten und nur stellenweise durch die stark ausgebildeten Wasserbanden gestört werden (an diesen Stellen verzichte ich auf Messungen). Dieser Befund ist insofern beachtenswert, als allgemein nur wenige Bandengruppen bekannt sind, die soweit im Ultraviolett liegen. Für Barium im besonderen ergibt sich daraus, daß es ein kompliziert aufgebautes Bandenspektrum besitzt, welches sich von $\lambda = 7100$ bis ca. $\lambda = 2330$ erstreckt, d. h. über ein Intervall von ca. 4800 A., mithin fast über das ganze Spektrum; die Sonderstellung des Bariums unter den Erdalkalien wird durch diese bemerkenswerte Tatsache besonders augenfällig. Einige 100 A. weiter ins Ultraviolett als Olmsted haben Eder und Valenta[5]) sogar in der Bunsenflamme „Spuren anscheinend regelmäßig gelagerter Banden" beobachtet. Auch Auerbach[23]) mißt noch bis ca. 3600. Ich beginne mit meinen Messungen erst dort, wo Olmsteds Angaben aufhören (ca. 3813). Die wenigen Zahlen von Auerbach und Eder und Valenta führe ich mit an. (Tab. 15.)

Wir wenden uns hierauf den Versuchen in der Chlorflamme zu. Da die sogenannten Metallbanden des Bariums größtenteils im sichtbaren Spektralgebiet liegen, so ist man in den Stand gesetzt, ihr Verhalten auch mittels Okularbeobachtung zu verfolgen. Auf diese Weise konnte ich feststellen, daß diese Banden allerdings in der Chlorflamme ausbleiben. Doch gelingt es verhältnismäßig schwer, sie zum Verschwinden zu bringen. Läßt man nicht viel Chlor in die Flamme gelangen, so bemerkt man die Banden zwar schwach, aber noch deutlich. Es ist das insofern auffallend, als sie überhaupt (auch in der Sauerstoffflamme) keine sehr große Intensität besitzen. Man sollte daher annehmen, falls sie durch Sauerstoff bedingt sind, müßte schon bei einigermaßen durchgeführtem Ausschluß dieses Gases ihre Intensität bis zur Unmerklichkeit herabgedrückt werden. Vergleichen wir damit einmal das Verhalten der starken grünen bzw. orangen Bandengruppe bei Calcium bzw. Strontium; diese sind in der Sauerstoffflamme von ganz enormer

Tabelle 15.

Neue Bariumbanden im Ultraviolett. Sauerstoffflamme.

(Tafel IV, 1 u. 2.) (Platte XXXVIII.)

Eder u. Valenta	Auerbach	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
Spuren		3803		1
bis	3723	3715	s. st. sf. K. V.	2
↓	3630	3629		3
		3549		4
		3516	schw. K. V.	5
		3469	s. st. K. V.	6
3400		3417	z. schw. K. V.	7
		3393		8
		3346		9
		3319	st. K. V.	10
		3274		11
		3226	K. V. zweifelhaft wegen H_2O-Bande	12
			Lücke, da Messung wegen H_2O-Bande unmöglich	
		3053		13
		3016	z. st. K. V. trotz H_2O-Bande sichtbar	14
		2994		15
		2956		16
			Lücke, da Messung wegen H_2O-Bande unmöglich	
		2794		17
		2783		18
		2765	z. schw. K. V.	19
		2736		20
		2710		21
		2686	schw. K. V. in H_2O-Bande eingelagert	22
		2662		23
			Lücke wegen H_2O-Bande	
		2584		24
		2557		25
		2529		26
		2513		27
		2487	schw. K. V.	28
		2460		29
		2435		30
		2411		31
		2376		32
		Spuren bis 2330		

Intensität, sie zum Verschwinden zu bringen, müßte die Beseitigung des Sauerstoffes in viel vollkommenerem Maße verlangen, als bei den schwachen oben erwähnten Bariumbanden. Das ist aber nicht der Fall. Es hat nach alledem den Anschein, als wenn die besagten Calcium- und Strontiumbanden in dem Maße verschwinden als der Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt wird, während die

Bariumbanden an Intensität abnehmen, je mehr Chlor in die Flamme gebracht wird. Da jedoch diese beiden Bedingungen nicht unabhängig voneinander sind, so läßt sich hier keine völlig sichere Entscheidung treffen.

Olmsted[24]) beschreibt eine Gruppe breiter verwaschener Banden, die er dem Oxyd zuschreibt. Ein unterschiedliches Verhalten dieser konnte ich nicht beobachten, doch treten sie überhaupt nicht stark hervor; in der Chlorflamme blieben sie aus. Was die Chloridbanden im sichtbaren Spektralgebiet anbelangt, so zeigen sich in der Chlorflamme dieselben wie in der mit Chlorid gefärbten Sauerstoffflamme. Das haben insbesondere auch die Aufnahmen mit dem Gitterspektrographen dargetan, die nichts wesentlich Neues boten. Auch in dieser treten sie hinreichend deutlich hervor und werden durch die Metallbanden kaum gestört. Infolgedessen sind ihre Wellenlängen genügend bekannt, so daß ich auf Angabe von Zahlen verzichten kann.

Im Ultraviolett dagegen gewährt die Chlorflamme wiederum wesentliche Vorteile und führt zu neuen Resultaten. Hier ist in der Sauerstoffflamme das kontinuierliche Spektrum übermäßig stark; darauf führe ich es zurück, daß Olmsted keine ultravioletten Chloridbanden des Bariums beobachten konnte. In der Chlorflamme hingegen habe ich eine derartige Bandengruppe gefunden. Sie erscheint zwar nur sehr schwach, aber die Banden lassen sich trotzdem ausmessen, da sie sich von völlig dunklem Hintergrunde abheben. Übrigens hat King[7]) im elektrischen Ofen bei Verwendung von Bariumchlorid ultraviolette Banden erhalten. Der negative Befund Olmsteds steht hiermit in Widerspruch. Merkwürdigerweise fallen gewisse Bromidbanden Olmsteds mit diesen Kingschen Banden fast zusammen, so daß der Ursprung letzterer bisher ziemlich unklar war. Durch die — in Anbetracht des unscharfen Aussehens der Banden — gute Übereinstimmung der Zahlenwerte Kings mit den meinigen, wie sie die Tabelle 16 zeigt, dürfte jedoch die Identität dieser Banden erwiesen und ihr Charakter als Chloridbanden sicher gestellt sein.

Nachdem ich diese Banden in der Chlorflamme festgestellt hatte, gelang es mir noch nachträglich, auch in der Sauerstoffflamme Andeutungen derselben zu bemerken. Ein eingehenderer Vergleich ihrer Struktur ist jedoch wegen des starken kontinuierlichen Hintergrundes und der störenden Metallbanden leider unmöglich (Platte XXXVIII).

Tabelle 16.

Neue Bariumchloridbanden im Ultraviolett. Barium in Chlorflamme.

(Tafel IV, 2 u. 3.) (Platte XXXVI.)

King	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
3961	3963	schw. Bde. u. K. R.	1
3922	3922	z. sf. K. R. st. Bde.	2
3872	3873	z. sf. K. R. st. Bde.	3
2822	3823	u. z. st. K. R.	4
3768	3774	z. st. br. Bde. (g. u. K. R.?)	5
3725	3726	u. z. st. K. R.	6
3694	3691	K. R. (einer schm. Bde.?)	7
—	3666	Mi. einer schw. Bde.	8
3646	3647	u. K. R. s. schw. Bde.	9
—	3604	u. K. R. s. schw. Bde.	10

Schließlich haben wir noch das Verhalten der Bariumlinien in den verschiedenen Flammen zu erwähnen. Die Bariumflamme ist überhaupt nicht linienreich, so daß der Unterschied von Sauerstoff- und Chlorflamme nicht sehr deutlich bemerkbar werden kann.

Tabelle 17.

Bariumlinien in der

Sauerstoffflamme	Chlorflamme
5536	5536
4554	4554
4131	—
3892	—
3501	—

D. Magnesium.

§ 16. Einige Versuche mit Magnesium.

Magnesium gehört zu den Elementen, welche in der Bunsenflamme kein deutlich bemerkbares Spektrum ergeben. Bunsen[25]) selbst hat überhaupt kein solches erhalten. Nur Gouy[26]) beobachtet bei Verwendung eines Zerstäubers das Magnesiumspektrum in der Spitze des Bunsenbrenners, sonst ist dasselbe nur in heißen Flammen, im Bogen oder Funken erhalten worden, vor allem aber bei Verbrennung von Magnesium. Demzufolge war es mir von vornherein zweifelhaft, ob in der Chlorflamme etwas zu erreichen wäre. Ich habe einige Versuche mit Magnesiumchlorid in der Chlorflamme

gemacht, jedoch mit negativem Resultat. Schließlich versuchte ich noch mit metallischem Magnesiumpulver weiter zu kommen. Es wäre denkbar gewesen, daß durch die intensive Vereinigung von Metall und Chlor eine stärkere Emission verursacht werden würde. Leider wurde diese Erwartung nicht bestätigt. Hiernach scheint es also im Sichtbaren (Olmsted hat einige ganz schwache Banden im Ultraviolett gefunden) überhaupt kein dem Magnesiumchlorid charakteristisches Spektrum zu geben. Doch bleiben hier alle weiteren Schlußfolgerungen unsicher, da ein Ausbleiben auch auf nicht genügend hohe Temperatur zurückgeführt werden kann, eine Annahme, die bei der großen Unempfindlichkeit der spektralanalytischen Reaktion des Magnesiums, wie wir oben gesehen haben, gar nicht von der Hand zu weisen ist. Ich habe daher weitere Versuche mit Magnesium als zwecklos aufgegeben.

Kapitel 2.

Kupfer und einige andere Schwermetalle.

E. Kupfer.

§ 17. Allgemeines.

Die große spektralanalytische Empfindlichkeit des Kupfers in der Flamme hat schon früh die Aufmerksamkeit auf die Spektren dieses Elementes gelenkt, vor allem aber der auffallende Farbenunterschied, den man bei Verwendung von chlorhaltigen und chlorfreien Verbindungen in der Flamme beobachtet. Die Ergebnisse Mitscherlichs,[1]) die wir schon oben erwähnten, brachten hier den ersten bedeutungsvollen Fortschritt, insofern als die blaue Flammenfärbung einer Chlorverbindung des Kupfers zugewiesen wurde, die grüne dagegen dem Kupferoxyd. Trotzdem ist späterhin noch die Herkunft des blauvioletten Bandenspektrums strittig gewesen, da es häufig beobachtet wurde, wo anscheinend Kupfer gar nicht vorhanden. Eine Erklärung fanden diese Widersprüche durch die außerordentliche Empfindlichkeit des Spektrums; selbst Spuren von Kupfer und Chlor genügen, um es erscheinen zu lassen. Wichtig für die Erzeugung des Spektrums ist, daß, was die Menge des in die Flamme gebrachten Materials anbelangt, ein Optimum existiert, wie Lecoq[4]) zuerst erkannt hat. Für meine Versuche benutzte ich einerseits Kupferchlorür, andererseits Kupferoxydul. Beides ließ sich gut im Schüttelapparat verwenden. Bei ersterem habe ich die richtige

Menge stets einzuhalten gesucht. Letzteres ist bei spektralanalytischen Beobachtungen bisher recht selten angewandt, meist ist eine Chlorverbindung benutzt worden. Es hat das seinen Grund darin, daß die Chloride infolge ihrer größeren Flüchtigkeit oft günstiger sind. Dieser Umstand kam aber für mich, da ich mit der Sauerstoff-Wasserstoff-Knallgasflamme arbeitete, nicht in Betracht. Auf diese Weise konnte ich in der Sauerstoffflamme ohne jede Chlorbeimengung das Kupferspektrum erzeugen; in der Chlorflamme andererseits bei Ausschluß von Sauerstoff das spektralanalytische Verhalten des Kupfers beobachten.

§ 18. Diskussion der Spektren; Ausmessung.

Eine Anzahl eingehender Untersuchungen über das Bandenspektrum des Kupfers in der Sauerstoffflamme, so von Hartley,[27]) Hartley und Ramage[28]) sowie Lanzrath[29]) liegen bislang vor. Auch Kien, der sich in erster Linie mit dem Chloridspektrum beschäftigt, mißt zugleich eine Menge der Bandenlinien, die hier äußerst zahlreich vorhanden sind. Ich habe es daher für überflüssig gehalten, dieselben Messungen noch einmal durchzuführen. Alle bisherigen Versuche verzichten jedoch, soviel mir bekannt, auf den ultravioletten Teil. Um diese Lücke in den bisherigen Beobachtungen auszufüllen, unternahm ich es, mittels Quarzspektrographen das Spektrum zu untersuchen auf das Vorhandensein etwaiger ultravioletter Banden. Eine Existenz solcher ist einigermaßen wahrscheinlich: im Sichtbaren besteht das Spektrum aus einer Anzahl von Kanten nach Violett, deren Abschattierung nach Rot aus einer großen Menge eng aneinander liegender Banden besteht. Bis etwa $\lambda = 4280$ nimmt die Intensität zu, erreicht hier ihr Maximum, um dann sehr schnell abzufallen. Einzelne Beobachter haben noch bei $\lambda = 3777$ eine äußerst schwache Kante gesehen. Ich vermutete daher eine Fortsetzung des Bandenspektrums, allerdings in geringer Intensität, ins Ultraviolett hinein. Diese Erwartung wurde nun in der Tat bestätigt. Schon bei Expositionszeiten von nur 6 Minuten (bei den endgültigen Aufnahmen belichtete ich bis zu 15 Minuten) erhielt ich ganz deutlich Banden jenseits von 3777. Der Charakter der neuen Banden ist ganz analog denen im Sichtbaren. Wir sehen eine aus einer Unzahl von Bandenlinien aufgebaute Bandengruppe. Die Kanten sind wenig deutlich hervortretend. Die geringe Dispersion des Quarzspektrographen trennt auch die einzelnen Banden-

Tabelle 18.

Neue Kupferbanden im Ultraviolett. Kupferoxydul in Sauerstoffflamme.

(Tafel IV, 4.) (Platte XXXIX.)

λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
3999		1
<	folgen 3 undeutliche Linien	
3973		2
3965		3
3957		4
3951		5
3944		6
3939		7
3933		8
3926		9
3923		10
3915	stark hervortretend	11
<	undeutliche Linie	
3904		12
3898 ?		13
3892	stärker	14
3885		15
3880	z. undeutlich	16
3872		17
<	undeutliche Linie	
3862		18
3853 ?		19
3844		20
3838		21
<	Anhäufung von Linien	
3799,3	K. V. (?)	22
<	Anhäufung von Linien	
3777	starke K. V.	23
<	Beginn einer neuen Bande, ganz schwache Linien	
3749	stärker hervortretend	24
3743		25
3737		26
3730		27
3720	hervortretend (K?)	28
3713		29
<	Anhäufung von Linien	
3684	K. V.	30
<	Anhäufung von Linien	
3658	hervortretend (K?)	31
<	undeutliche Linien	
3630		32
3623		33
3617		34
3612		25
3607		36
3602		37
3593		38
3590		39
3583	K. V.	40
<	undeutliche Linien	
3572	K. V.	41
3568		42
<	undeutliche Linie	
3498	aus Anhäufung von Linien hervortretend	43
3472	K. V. } einzelne Linien sind nicht mehr zu unterscheiden, da schwach und zusammenfließend	44
3432	"	45
3428	"	46

linien nur unvollkommen, da diese sich stellenweise derart anhäufen, daß sie fast den Eindruck eines kontinuierlichen Spektrums hervorrufen. Es dürfte jedoch kaum möglich sein, in diesem Spektralgebiet (λ = 3800 bis 3500), noch dazu bei der geringen Lichtstärke der Banden, mit Gitterapparaten Erfolg zu haben und eine bessere Auflösung zu erzielen. Aus diesem Grunde habe ich mich entschlossen, auf meinen Spektrogrammen auch die Bandenlinien, soweit sie einigermaßen zu erkennen sind, zur Messung heranzuziehen; ich gebe die Zahlen mit einigem Vorbehalte wieder (s. Tabelle 18). Jede Intensitätsangabe wäre hier so unsicher, daß ich lieber darauf verzichtet habe; nur die deutlicher hervortretenden Linien markiere ich als solche. Im übrigen sei auf das Spektrogramm verwiesen.

Im Rot ist das Kupferspektrum bisher wenig untersucht worden, und daher verhältnismäßig unbekannt geblieben. Aus diesem Grunde möchte ich die Werte von sechs Banden, die ich in diesem Spektralgebiete bemerkt habe, hier anführen. Lockyer[30]) allein gibt Zahlen für zwei Banden an, auf seiner Zeichnung sind vier zu sehen, die wohl zweifellos mit den meinigen identisch sind. Übrigens habe ich die Banden Nr. 2 und 4 (siehe Tabelle 19) schwach auch im Bogen erhalten.

Tabelle 19.
Kupferbanden im Rot. Kupferoxydul in Sauerstoffflamme.
(Platte XXXIX.)

Lockyer	λ	Bemerkungen	Nr.
6050	6050	K. V. schm. Bde.	1
	6066	K. V. breitere Bde.	2
6130	6155	K. V. schm. Bde.	3
	6174	K. V. breitere Bde.	4
	6314	u. K. V?	5
	6427	?	6

Bringt man eine chlorhaltige Kupferverbindung in die Sauerstoffflamme, so erhält man ebenfalls die Banden der Tabelle 18 und die bekannten Banden im Sichtbaren, außerdem aber noch Chloridbanden (die Knallgasflamme zeigt hier eine weißliche Farbe, da ziemlich das ganze Spektrum erhellt ist). Es findet also eine Übereinanderlagerung beider Bandenarten statt, die um so störender ist, als beide von nahezu gleich starker Intensität sind. Infolgedessen ist die Erkennung der Chloridbanden sehr erschwert, stellenweise fast unmöglich gemacht. Kien[31]) hat versucht, durch Einführen

von Chloroform in die Flamme die Chloridbanden stärker hervortreten zu lassen und die störenden Banden zurückzudrängen, aber eine saubere vollständige Trennung erlaubt eben nur die Chlorflamme. Hier verschwindet das gesamte Kupferbandenspektrum, und es bleiben nur die Chloridbanden übrig, die mit außerordent-

Tabelle 20.

Kupfer in Chlorflamme.

(Tafel IV, 6.) (Platte XXXVII.)

Derichsweiler	Kien	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen		Nr.
	5679,1	5617	z. sf. K. V. schm. schw. Bde.		1
	5590,4				
	5480,3	5497	sf. K. V. schm. st. Bde.	scharfe Gruppe, Intensitäts-Maximum	2
	5434,81				
		5404	„ „		3
	5371,45				
	5324,31				
	5257,91	5258	„ „		4
	5202,6	5201	u. K. V. z. schw. Bde.	unscharfe Gruppe	5
	5150	5156	u. K. V. z. st. Bde.		6
5087	5091	5091	u. K. V. st Bde.		7
5047	5050	5052	„ „		8
4983	4982	4980	sf. K. V. st. Bde.	scharfe Gruppe, Intensitäts-Maximum	9
4946	4950,13	4943	„ „		10
4883	4881,37	4878	s. sf. K. V. s. st. Bde.		11
4847	4846,79	4843	„ „		12
4787	4789	4791	K. V. st. Bde.	unscharfe Gruppe	13
4757	4757,6	4755	„ „		14
4704?	4691,2	4708	u. K. V. st. Bde.		15
4663?	4664	4661	„ „		16
4612?	4618?	4611	„ „		17
4580	4578,94	4578	sf. K. V. schm. st. Bde	scharfe Gruppe, Intensitäts-Maximum	18
4522?	4515	4521	sf. K. V. br. st. Bde.		19
4493	4493,63	4492	s. sf. K. V. schm. s. st. Bde.		20
4434	4433	4434	s. sf. K. V. br. st. Bde.		21
4412	4412,14	4410	s. sf. K. V. schm. s. st. Bde.		22
4354	4353,892	4352	s. sf. K. V. br. s. st. Bde.		23
4333	4333,254	4331	s sf. K. V. schw. s. st. Bde.		24
4280	4279,70	4280	sf. K. V. br. s. st. Bde.		25
4259	4259,12	4259	sf. K. V. schm. s. st. Bde.		26
4216	4217,16	4218	s. u. K. V. br. st. Bde.	unscharfe Gruppe	27
4188	4188,3	4190	u. K. V. schm. st. Bde.		28
—	4150	4159	u. K. V. (?) br. st. Bde.		29
4122	4114	4123	u. K. V. schm. st. Bde.		30
	4063	4089	g. u. br. z. st. Bde. (K. V.?)		31
	4031?	4059	„ „ „		32
		4020	u. K. V. br. z. st. Bde.		33
		4003	„ „ „		34
		3955	sf. K. V. z. st.	scharfe Gruppe	35
		3896	„ „		36
		3839	K. V. z. schw.		37
		3788	K. V. schw.		38

licher Intensität auftreten. Infolgedessen habe ich auch weiterhin nach dem Ultraviolett noch einige Banden bemerken können. Zunächst habe ich das Zahlenmaterial in vorstehender Tabelle auf geführt, um dann das Spektrum zu diskutieren.

Sehr stark und auffallend sind die Abweichungen meiner Zahlen Nr. 1—3 von den Angaben Kiens, so daß man fast an verschiedene Banden denken könnte. In der Chlorflamme sind die fraglichen Banden so deutlich und scharf, daß die Ungenauigkeiten der Messungen relativ gering sind. In der Sauerstoffflamme dagegen tritt gerade in diesem Wellenlängenbereich ein sehr starkes, kontinuierliches Spektrum auf, welches die Chloridbanden außerordentlich stört. Vielleicht ist auch hieraus die mangelnde Übereinstimmung der Messungen an dieser Stelle zu erklären. Bei einer ganzen Anzahl von Banden (z. B. Nr. 9, 10, 11, 20, 22, 23) erhalte ich etwas kleinere Wellenlängenwerte als Kien und auch Derichsweiler.[32]) Da die Kanten nach Violett hin gerichtet sind, so bedeutet es, daß ich die äußerste Grenze der Kanten ein wenig weiter nach Violett beobachte. Auch das dürfte vielleicht in einzelnen Fällen zurückzuführen sein auf die völlige Beseitigung aller störenden Banden in der Chlorflamme.

Sehr in die Augen fallend ist die periodisch sich verändernde Schärfe und Intensität der Chloridbanden. Die Anzahl neuer Banden (Nr. 34—38), die ich bis ins Ultraviolett verfolgen konnte, fügen sich dieser Gesetzmäßigkeit gut ein. Man sieht deutlich trotz der insgesamt abnehmenden Intensität noch ein ausgeprägtes Maximum der Schärfe. Alles in allem zeigt Tabelle 20, daß in der Sauerstoffflamme und in der Chlorflamme dieselben Chloridbanden auftreten (falls man nicht den Abweichungen bei Nr. 1—3 Gewicht beilegt!). Man hätte daraus zu schließen, daß der Kombination Kupfer-Chlorflamme kein eigentümliches Spektrum zukommt.

Auch in der Sauerstoffflamme beobachtet man, wenn Kupfer-Chlorverbindungen hineingebracht werden, neben der blauen bzw. grünen stellenweise Andeutungen einer rotbraunen Färbung. In der Chlorflamme zeigt diese sich sehr stark in dem Saum und bildet einen schönen Kontrast zur blauvioletten Flamme selbst. Das Spektrum dieses rotbraunen Lichtes ist ein diffuses. Die Spektralaufnahmen in der Chlorflamme im Rot und Orange liefern ein schwaches kontinuierliches Spektrum (etwa von $\lambda = 5600—6700$ mit Maximum bei ca. $\lambda = 6400$). Daraus wäre zu schließen, daß auch der Kern der Chlorflamme dieses rotbraune Licht emitiert,

infolge der enorm überwiegenden violetten Banden dieses aber dem Auge nicht bemerkbar wird, während im Saum die letzteren fehlen und nur die rotbraune Färbung vorhanden ist. Es ist das in guter Übereinstimmung mit der Annahme, die dem Kupferchlorür die violetten Banden, dem Kupferchlorid das rötliche kontinuierliche Spektrum zuschreibt. Die Bildung des Chlorürs erfolgt wahrscheinlich nur im inneren Teil der Flamme, die des Chlorids dagegen auch und insbesondere im Saume, so daß die Emission des rotbraunen Lichtes in der ganzen Flamme verständlich wird.

Auch bei Kupfer habe ich die enorme Linienarmut der Chlorflamme beobachten können, die nachfolgende Tabelle veranschaulicht diese Tatsache sehr deutlich.

Tabelle 21.
Kupferlinien in der

Sauerstoffflamme gefärbt mit		Chlorflamme
Kupferoxydul	Kupferchlorür	
5782	5782	—
5700	5700	—
5106	5106	—
4651	— } durch Chlorid-	—
4275	— } banden verdeckt	—
4063	4063	—
3677	3677	—
3382	3382	—
3338	3338	—
3274 } sehr	3274 } sehr	3274 } schwach
3248 } stark	3248 } stark	3248 }
2961	2961	—
2767	2767	—
2619	2619	—
2492	2492	—
—	2424	—

F. Mangan.

§ 19. Das spektralanalytische Verhalten des Mangans in der Chlorflamme.

Das Spektrum des Mangans in der Sauerstoffflamme ist eines der schönsten Bandenspektren. Die Färbung der Flamme erscheint dem Auge blaßgrün. Wohl Mitscherlich hat als erster das Spektrum eingehender untersucht und eine Zeichnung davon gegeben. Das aus einer Anzahl schön ausgebildeter Bandengruppen mit Kanten nach Violett bestehende Spektrum ist früher meist dem Oxyd zugeschrieben worden. Diacon bringt Manganchlorür in die

Chlorflamme (Mitscherlich hat bei Mangan keine Versuche mit dieser Flamme gemacht) und beschreibt seine Beobachtungen folgendermaßen: „Le chlorure de manganèse donne un spectre très net mais qui ne m'a pas paru différer de celui que l'on observe avec le sels de ce métal dans la flamme du gaz" (p. 282).

Es bleibt hiernach also fraglich, ob das gewöhnliche Spektrum auch in der Chlorflamme auftritt oder noch besondere Chloridbanden vorhanden sind; solche sind allerdings in der Sauerstoffflamme bei Verwendung von Chlorid späterhin niemals beobachtet worden. Die Arbeiten von Hartley[33]) haben die Zugehörigkeit des in der Sauerstoffflamme erscheinenden Bandenspektrums zum Metall wahrscheinlich gemacht. Durch meine Versuche mit Mangan in der Chlorflamme konnte ich die Beobachtungen von Diacon nicht bestätigen. Ich verwandte Manganchlorür, das ich pulverisiert mittels Schüttelapparates in die Chlorflamme brachte. Ließ ich zunächst den Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft verbrennen, so erhielt ich deutlich die charakteristische grüne Färbung. Sobald ich aber Chlor zuführte, und durch den äußeren Chlormantel der Luftsauerstoff ausgeschlossen wurde, verschwand die grüne Färbung sofort vollständig, ohne daß sich ein anderer, wenn auch nur schwacher, Farbton gezeigt hätte: Die Chlorflamme blieb völlig farblos. Hiernach glaube ich es als gesichert annehmen zu dürfen, daß ein dem Manganchlorid, bzw. Chlorür zugehöriges Spektrum nicht existiert. Der Befund Diacons dürfte sich wohl dadurch erklären lassen, daß ihm ein hinreichender Ausschluß des Sauerstoffes nicht gelungen ist, wie das bei seiner Erzeugung der Flamme kaum anders zu erwarten ist. Ferner zeigen meine Versuche, daß das bekannte Manganbandenspektrum in der Chlorflamme gänzlich ausbleibt.

G. Blei.

§ 20. Die Spektren des Bleies.

Soviel mir bekannt, ist das in Hagenbachs und Konens Atlas enthaltene Spektrogramm (Nr. 119) die einzigste bisher veröffentlichte Photographie eines Bleispektrums. Okulare Beobachtungen liegen verschiedene vor. Mitscherlichs Zeichnungen lassen einen Unterschied der Spektren in der Chlorflamme und in der Sauerstoffflamme erkennen. Diacon konstatiert: „Le chlorure de plombe fait apparaître un grand nombre des lignes brillants dont la dis-

position m'a paru différer du spectre de ce métal dans la flamme du gaz."

In der Tat sind beide Spektren bei okularer Betrachtung nur schwer zu unterscheiden, da Charakter und Lage der Banden ähnlich sind, die photographische Platte zeigt jedoch deutlich, daß wir es mit zwei gänzlich verschiedenen Spektren zu tun haben. In der Sauerstoffflamme verwandte ich Bleioxyd mittels Schüttelapparates, das ein helles, grauweißes Licht gibt. Bei Expositionen von 15 bis 30 Minuten erhielt ich ein Spektrum (Tafel XII, 2 u. 4), das sich von $\lambda = 6600$ bis in die Ausläufer der ersten Wasserbande erstreckte, etwa bis $\lambda = 3340$; die Banden haben fast alle ziemlich deutliche Kanten nach Violett, sind also nach Rot abschattiert. Zwischen $\lambda = 4200$ und $\lambda = 3700$ erscheinen sie auf starkem kontinuierlichen Hintergrund. Deswegen ist es offenbar Lecoq auch nur gelungen, von 627 bis 420 Banden zu erhalten. Die Chlorflamme mit Bleichlorid beschickt (Tafel XII, 7), zeigte eine ausgesprochen bleigraue Färbung, ihr Spektrum erweist sich bei eingehendem Vergleich als gänzlich verschieden von dem oben beschriebenen. Im Rot und Gelb werden an Stelle der Banden in der Sauerstoffflamme schwache kontinuierliche Aufhellungen sichtbar, die sehr wahrscheinlich auch in dieser vorhanden sind, aber durch die Banden verdeckt werden. Dann folgen eine Anzahl sehr verwaschener Banden (mit Kanten nach Violett?), ein Maximum der Intensität in demselben Wellenlängenbereich und auf kontinuierlichem Grunde ähnlicher Struktur, wie in der Sauerstoffflamme. Bei ca. $\lambda = 4250$ hören die Banden auf und es bleibt nur noch ein kontinuierliches Spektrum bis ca. $\lambda = 3300$ sichtbar. Bemerkenswert erscheint mir das Vorhandensein des kontinuierlichen Spektrums, auch in der Chlorflamme. Wir können daraus schließen, daß es dem Oxyd nicht zugeschrieben werden darf.

Von Linien ist eine beträchliche Anzahl in der Sauerstoffflamme vorhanden, während die Chlorflamme ihre Linienarmut sehr deutlich zeigt (s. Tabelle 22).

H. Nickel.

§ 21. Die Spektren des Nickels.

Nickel ist noch so gut wie gar nicht in der Flamme spektralanalytisch untersucht worden. Als einzigster ist Diacon zu nennen, der nur deutliche Unterschiede des Spektrums von dem des Kobalts

Tabelle 22.
Linien des Bleies in der

Sauerstoffflamme	Chlorflamme
4058	4058
3740	—
3684	3684
3640	3640
3570	—
2833	2833
2802	2802
2663	—
2614	—
2577	—
2477	—
2446	—
2444	—
2402	—
2394	—

konstatiert. In der Sauerstoffflamme verwandte ich Nitrat, das ich auf Kohlenstäbchen in die Flamme hielt, wodurch eine weißlichgrüne, bisweilen sehr helle Färbung entsteht. Die Farbe der Chlorflamme (es wurde Nickelchlorür mittels Schüttelapparates hineingebracht) ist gänzlich verschieden, nämlich ausgesprochen hellrosa. Danach sind auch die Spektren ganz andere: in der Sauerstoffflamme (Tafel XII, 1) ist es außerordentlich verwaschen, insgesamt erstreckt es sich von ca. $\lambda = 6700$ bis ca. 3900. Man bemerkt aber doch eine ganze Anzahl von unscharfen Banden. Ein Maximum der Intensität ist ähnlich gelegen wie bei Blei. Um $\lambda = 4200$ wird noch eine kontinuierliche Aufhellung bemerkbar. Das Spektrum der Chlorflamme (Tafel XII, 5) weist ebenfalls starken kontinuierlichen Hintergrund auf, daneben aber etwas deutlicher Banden, die bis ca. $\lambda = 3800$ verfolgt werden können und von denen in der Sauerstoffflamme verschieden sind. Auf Einzelheiten gehe ich wegen des unscharfen Charakters des ganzen Spektrums nicht ein, weswegen auch eine Ausmessung unterbleiben muß.

Sehr auffallend ist der enorme Linienreichtum des Spektrums; ich verzichte daher auf Angabe der einzelnen Linien und beschränke mich auf eine Abzählung:

Anzahl der Linien in der Sauerstoffflamme ca. 80
„ „ „ „ „ Chlorflamme „ 30.

Hieraus geht hervor, daß die Linienarmut der Chlorflamme nur eine relative ist.

I. Kobalt.

§ 22. Die Spektren des Kobalts.

Kobalt ist von einer ganzen Anzahl von Beobachtern untersucht worden, so von Diacon, Lecoq, Lockyer, Hagenbach und Konen. Diacon sagt: „Aussi est-il facile de distinguer malgré le grand nombre de lignes qui les constituent des différances tranchées entre les spectres de ces deux sels; les raies rouges sont plus nombreuses avec le Nickel, les raies vert-jaunaître avec le Cobalt.“ Lecoq erhält sogar in der Bunsenflamme bei Anwesenheit von Chlorid zahlreiche, sehr unscharfe Banden, die bei Zuführung von Salzsäure deutlicher werden. Meine Versuche machen es wahrscheinlich, daß es sich hierbei um Chloridbanden gehandelt hat (Kayser hat es zweifelhaft gelassen, ob es Metall- oder Chloridbanden seien). Die Färbung ist in der Sauerstoffflamme (mit Kobaltnitrat auf Kohlenstäbchen) weißlich-braun, dagegen in der Chlorflamme (Kobaltchlorür mittels Schüttelapparates hineingebracht), ähnlich wie bei Nickel, rosa, doch etwas ins Bläuliche gehend. In der Sauerstoffflamme (Tafel XII, 3) sind Banden kaum zu erkennen, vielleicht im Rot, sonst ist das Spektrum kontinuierlich, wie es auch Hagenbach und Konen[34]) erhalten haben, jedoch mit starkem Maximum bei ca. $\lambda = 4500$ und Minimum bei ca. 5000; insgesamt erstreckt es sich etwa von $\lambda = 6800$ bis $\lambda = 4000$. In der Chlorflamme (Tafel XII, 6) beginnt es, abgesehen von einer sehr schwachen Aufhellung in Rot bei ca. $\lambda = 4900$ und endet etwa bei 4000. Es ist sehr lichtschwach; kontinuierlicher Hintergrund ist vorhanden, wenn auch nicht stark. Auf ihm bemerkt man ziemlich schmale, aber verwaschene Banden in dem angegebenen Intervall, wahrscheinlich hat Lecoq einige von diesen gesehen. Jedenfalls ist das Spektrum in der Chlorflamme von dem in der Sauerstoffflamme verschieden.

Die auftretenden Linien sind bei Kobalt sogar noch zahlreicher als bei Nickel, eine ungefähre Abzählung ergibt:

Anzahl der Linien in der Sauerstoffflamme ca. 120,
„ „ „ „ „ Chlorflamme „ 30.

Schließlich habe ich noch einige Vorversuche mit Wismut gemacht: Die Färbung der Chlorwismutflamme ist weißlich-grau, ähnlich wie bei Blei. Die hierbei zu benutzenden Verbindungen sind jedoch so teuer, daß eine mit einigem Materialverbrauch verbundene

photographische Fixierung der Spektren äußerst kostspielig geworden wäre. Ich habe daher von einer eingehenden Untersuchung, die auch kaum ein besonderes prinzipielles Interesse geboten hätte, Abstand genommen.

Mit den insgesamt besprochenen zehn Elementen dürfte die Zahl derjenigen erschöpft sein, deren spektralanalytisches Verhalten in der Flamme einer genaueren Untersuchung unter den hier vorliegenden Gesichtspunkten zugänglich ist.

IV. Allgemeine Ergebnisse der experimentellen Befunde.

§ 23. Die charakteristischen Eigenschaften der Chlorflamme.

Nachdem im vorstehenden das gesamte Beobachtungsmaterial und mit ihm die Einzelergebnisse mitgeteilt worden sind, sind wir nun in der Lage, einige allgemeine Schlußfolgerungen zu ziehen. Den systematisch durchgeführten Vergleich der Spektren in der Sauerstoff- und in der Chlorflamme werden wir nur dann recht deuten können, wenn wir die Verschiedenheiten beider Flammen in jeder Beziehung in Betracht ziehen. Als nächstliegender prinzipieller Unterschied ist für das Zustandekommen der Spektren in der Chlorflamme das Fehlen des Sauerstoffes anzusehen. Man könnte also zunächst alle Besonderheiten der Chlorflamme hierauf zurückführen. Danach hätten wir alle Banden, die hier ausbleiben — allgemein gesprochen — der Mitwirkung des Sauerstoffes zuzuschreiben. Es wäre das also die große Anzahl abschattierter Banden, die wir bis ins Ultraviolett hinein bei fast sämtlichen untersuchten Elementen in der Sauerstoffflamme erhalten haben. Hiergegen bestehen aber doch einige Bedenken. Die betreffenden Banden des Bleies z. B. sind stets in Analogie mit denen von Gold und Antimon dem Metall zugeschrieben worden, und bei den anderen Elementen liegen die Verhältnisse doch sehr ähnlich. Man wird also geneigt sein, für ihr Ausbleiben in der Chlorflamme nach einer anderen Ursache zu suchen. Hier eröffnet sich nun auch in der Tat ein Ausweg, der uns durch den zweiten allgemeinen Befund unserer Versuche gewiesen ist: die Linienarmut der Chlorflamme, die wir in allen Fällen konstatieren konnten. Das Nichtauftreten z. B. der kräftigen und charakterischen Linien H und K des Calciums in der Chlorflamme trotz der hohen Temperatur von ca. 2400° C ist sehr

überraschend. Hier wird man erst recht nicht das Fehlen des Sauerstoffes als Erklärung heranziehen wollen, um so weniger als einige Linien in der Chlorflamme tatsächlich erscheinen, so daß man dann gezwungen wäre, sonst stets gemeinsam beobachteten Linien eine gänzlich verschiedene Herkunft zuzuschreiben. Wir werden also nach alledem konsequenterweise dazu geführt, nach einer weiteren besonderen Eigenschaft der Chlorflamme zu suchen, die die besprochenen Tatsachen zu erklären vermag. Eine solche ist tatsächlich schon gefunden worden durch Beobachtungen von Franck und Pringsheim. In ihrer jüngsten Veröffentlichung[35]) teilen sie die Resultate einer Untersuchung mit, die das elektrische und optische Verhalten der Chlorflamme zum Gegenstand hat. Schon Franck und Wood[36]) hatten feststellen können, daß die Fluoreszenz an Joddampf durch Beimengung eines neutralen Gases beeinflußt wird, und zwar um so stärker, je elektronegativer dieses ist. Eine äußerst starke derartige Wirkung hat dementsprechend Chlor. Aus diesem Grunde vermuteten Franck und Pringsheim auch ein abnormes Verhalten der Chlorflamme, was die Unipolarität der Leitung durch die Flamme anbelangt. In der Tat konnten sie die direkte Umkehr der Unipolarität beobachten und durch direkte Messungen der Beweglichkeit der negativen Träger zeigen, daß diese in der Chlorflamme sehr gering ist, ja kleiner als die der positiven. Diese charakteristische Eigenschaft der Chlorflamme ziehen Franck und Pringsheim nun als Erklärungsmöglichkeit für das Nichtauftreten von Linien, wie es Fredenhagen bei den Alkalien beobachtet hat, heran. Diese Annahme findet eine Stütze in folgendem Versuch: Es gelingt ihnen nämlich, auch in der Chlorflamme die Natriumlinie sichtbar zu machen, wenn sie einen Funken zwischen natriumhaltigen Elektroden in der Chlorflamme übergehen lassen; die Funkenbahn, obgleich mitten im Chlor, leuchtet hell in der Farbe der D-Linie. Wie Franck und Pringsheim aber selbst zugeben, bleibt hier die Möglichkeit offen, daß das Erscheinen der D-Linie der durch den Funken bedingten Temperaturerhöhung und der verstärkten Dampfbildung zuzuschreiben ist, nicht aber einer direkten Veränderung elektrischer Eigenschaften der Chlorflamme. Allerdings sind nun die Alkalien, insbesondere Natrium, mit der enormen Empfindlichkeit der spektralanalytischen Reaktion und der großen Affinität zum Sauerstoff für eine Entscheidung wenig günstig. Ich habe aber bei Calcium eine ähnliche, noch weiter gehende Beobachtung schon vor der Veröffentlichung von Franck und Pringsheim gelegent-

lich meiner Versuche mit Flammenfärbung mittels des Induktionsfunkens gemacht. Es ergab sich nämlich, daß, wenn die Chlorflamme in der oben angegebenen Weise durch einen dicht über der Brenneröffnung zwischen Calciumelektroden übergehenden Funken gefärbt wurde, eine große Anzahl von Linien, z. B. auch H und K in der Flamme erschienen. Dabei ist die vorhandene Calciumdampfmenge sicherlich geringer als bei Hineinstreuen des Calciumsalzes, wo H und K ausbleiben. Damit ist deutlich gezeigt, daß selbst in beträchtlicher Entfernung von der Funkenbahn die Emission der Spektrallinien verstärkt wird, ein Vorgang, der kaum anders als elektrisch erklärt werden kann.

§ 24. Die Herkunft der verschiedenen Banden.

Ist nach alledem die Linienarmut der Chlorflamme höchstwahrscheinlich auf ihre eigenartigen elektrischen Eigenschaften zurückzuführen, so erscheint mir dieselbe Erklärung für das Ausbleiben der mehrfach erwähnten Banden nicht unwahrscheinlich. Nimmt man insbesondere nach Stark[37]) an, daß durch den Prozeß der Anlagerung von Elektronen an positive Restatome die Emission gewisser Banden erfolgt, so wird es verständlich, daß bei der geringen Anzahl freier Elektronen und ihrer herabgesetzten Beweglichkeit in der Chlorflamme eine derartige Emission kaum zustande kommen kann. Auf diese Weise würde das Verschwinden auch dem Metall selbst angehöriger Banden in der Chlorflamme eine Erklärung finden (s. S. 324).

Außer diesen besitzen die Erdalkalien noch eine Reihe breiter verwaschener Banden, diese sind ziemlich übereinstimmend dem Oxyd zugeschrieben worden und ihr diffuser, strukturloser Charakter, wie auch ihr Verschwinden in der Chlorflamme, machen diese Annahme sehr wahrscheinlich. Die grüne Bandengruppe des Calciums (Tabelle 1, Nr. 15—19) und die orange des Strontiums (Tabelle 8, Nr. 17—19) scheinen mir jedoch nicht zu dieser Kategorie gezählt werden zu dürfen. Erstens ist ihr Aussehen ein ganz anderes wie das der erwähnten Oxydbanden: sie sind von viel stärkerer Intensität und zeigen Andeutungen von Kannelierung. Ferner treten an ihrer Stelle in der Chlorflamme überhaupt keine neuen Banden auf, wie das bei den breiten Oxydbanden der Fall ist (auf letzterem Umstande beruht es wohl auch, daß Kirchhoff und Bunsen bei Benutzung verschiedener Verbindungen und Befeuchtung der Salzperle mit

Salzsäure anscheinend dieselben Spektren erhielten). Sie andererseits zu den Metallbanden obiger Art zu rechnen, dagegen spricht ihr abweichendes Verhalten, wie wir es früher erörtert haben (vgl. S. 324). Es bleibt also kaum etwas anderes übrig, als ihre Emission auf den Vorgang der Oxydation zurückzuführen, die Emissionszentren könnten dabei natürlich Metallatome sein. Man würde sie vielleicht in diesem Sinne kurz Oxydationsbanden nennen dürfen.

Daß derartige Annahmen mehr oder weniger durch die Tatsachen gefordert werden, beweist m. E. der sehr eigenartige experimentelle Befund bei Calcium: das Auftreten besonderer Bandengruppen bei der Kombination Metall-Chlorflamme und Chlorid-Sauerstoffflamme (s. S. 312). Ich beschränke mich darauf, diese merkwürdige Tatsache zu konstatieren, ohne eine Erklärung derselben versuchen zu wollen.

V. Zusammenfassung der Resultate.

1. Zur spektralanalytischen Untersuchung wurde neben der Sauerstoff-Wasserstoff-Knallgasflamme eine Chlor-Wasserstoff-Knallgasflamme verwandt, deren Temperatur 2300 bis 2400° C beträgt.

2. Es wurden insgesamt neun Elemente (Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Kupfer, Mangan, Blei, Nickel und Kobalt) in diesen beiden Flammen auf ihr spektralanalytisches Verhalten untersucht.

3. Von sieben dieser Elemente wurden zum ersten Male die Spektren der Chlor-Wasserstoffflamme bis ins Ultraviolett hinein photographisch, teilweise mit Gitterspektrograph, fixiert.

4. Auf diese Weise gelang es, die Chlorspektren isoliert zu erhalten.

5. Allgemein hat sich ergeben, daß — abgesehen von den Chloridbanden — keine Banden existieren, die der Sauerstoff- und der Chlor-Wasserstoffflamme gemeinsam sind.

6. Die Chlor-Wasserstoffflamme ist durch eine für alle untersuchten Elemente vorhandene relative Linienarmut charakterisiert.

7. Besondere Nitratbanden konnten in keinem Falle beobachtet werden.

8. Für Calcium und Strontium scheint man außer den Metall- und Oxydbanden noch besondere Oxydationsbanden annehmen zu müssen.

Im einzelnen ergab sich:

9. Calcium: Einige neue, bisher in der Flamme noch nicht beobachtete Chloridbanden (oder Linien?); ferner ein Vorhandensein besonderer Banden, die für die Kombination Metall-Chlorflamme und Chlorid-Sauerstoffflamme charakteristisch sind.

10. Strontium: In der Sauerstoffflamme eine Gruppe neuer Banden im Ultraviolett bis $\lambda = 3300$; es wurde die Nichtexistenz eines Nitratspektrums nachgewiesen.

11. Barium: In der Sauerstoffflamme eine große Anzahl neuer ultravioletter Banden bis $\lambda = 2330$; in der Chlorflamme eine neue Gruppe ultravioletter Chloridbanden, die mit solchen von King im elektrischen Ofen erhaltenen übereinstimmen, hierdurch ist der Charakter der Kingschen Banden als Chloridbanden sichergestellt.

12. Kupfer: In der Sauerstoffflamme neue Banden zwischen $\lambda = 4000$ und $\lambda = 3400$; in der Chlorflamme eine Fortsetzung der bekannten Chloridbanden bis ins Ultraviolett; es zeigte sich, daß das rotbraune Licht des Saumes der Chlorflamme auch von dem blauen Flammenkern emittiert wird.

13. Mangan: Das Ausbleiben des bekannten Manganbandenspektrums und die Nichtexistenz von Chloridbanden.

14. Blei, Nickel, Kobalt: Auf Grund von Spektrogrammen eine nachweisliche Verschiedenheit der Spektren in der Sauerstoff- und in der Chlorflamme; in letzterer tritt neben Banden ein kontinuierliches Spektrum auf.

Die vorliegende Arbeit wurde im theoretisch-physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor, Herrn Professor Dr. Des Coudres, für das überaus liebenswürdige Entgegenkommen zu danken, mit dem er mir in allen Fällen die Mittel des Institutes zur Verfügung gestellt und für das freundliche Interesse, das er mir gegenüber stets bewiesen hat. Herrn Privatdozenten Dr. Fredenhagen, der mich auf die Wichtigkeit der Chlorflamme aufmerksam machte, bin ich für mannigfache Ratschläge besonders dankbar.

Literatur.

1) Beiträge zur Spektralanalyse. Pogg. Ann. **116**. 499. 1862. — Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. **121**. 459. 1864.

2) Diacon, Recherches sur l'influence des éléments electronegatifs sur les spectres des métaux. Ann. chim. et phys. (4) **6**. 5. 1865.

3) Fredenhagen, Spektralanalytische Studien. Ann. d. Phys. **20.** 133. 1906.

4) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Paris 1874.

5) Eder u. Valenta, Über den Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktionen im ultravioletten Spektrum. Beiträge zur Photochemie. Halle 1903. S. 87.

6) Olmsted, Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **4.** 255. 1906.

7) King, Über Emissionsspektra von Metallen im elektrischen Ofen. Ann. d. Phys. **16.** 360. 1905.

8) Hagenbach u. Konen, Atlas der Emissionsspektren.

9) Meisenbach, Untersuchungen über den roten Teil des mit Calciumchlorid erzeugten Bogenspektrums. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **6.** 258. 1908.

10) Hartley, Trans. Roy. Dublin. Soc. (2) **9.** 85. 1908. (Die Originalarbeit liegt mir nicht vor, ich zitiere nach Kayser, Handbuch **V.** 255.)

11) Hemsalech u. Watteville, C. R. **146.** 748. 1908.

12) Börsch, Das Bandenspektrum des Bariums und Untersuchungen über die Struktur der Banden in den Verbindungsspektren von Barium-Haloidverbindungen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 299. 1909.

13) Hans Schmidt, Prüfung der Strahlungsgesetze der Bunsenflamme. Inaug.-Dissert. Berlin 1909.

14) Die Vergleichswerte sind entnommen der Zusammenstellung in Kaysers Handbuch **V.**

15) l. c.

16) l. c.

17) l. c.

18) l. c. Text S. 81.

19) Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektra der chemischen Elemente. Kayser, Handbuch **V.**

20) l. c. Die Werte habe ich aus den Zeichnungen berechnet.

21) l. c. Nr. 43 u. 55.

22) Kayser, Handbuch **V.** 153.

23) Auerbach, Spektroskopische Untersuchungen über das Verhalten der Metallsalze in Flammen von verschiedener Temperatur. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 30. 1909.

24) l. c. S. 286.

25) Bunsen, Spektralanalytische Untersuchungen. Pogg. Ann. **155.** 230. 1875.

26) Gouy, C. R. **84.** 231. 1877.

27) Hartley, Phil. Trans. **185** A. 161. 1894.

28) Hartley u. Ramage, Trans. Dublin. Soc. (2) **7.** 339. 1901.

29) Lanzrath, Über das Bandenspektrum des Kupfers in der Knallgasflamme. Dissert. Bonn 1904; Kayser, Handbuch **V.** 414.

30) Lockyer, Proc. Roy. Soc. **43.** 117. 1887.

31) Kien, Über das Flammenspektrum des Kupferchlorids. Zeitschr. f. wiss. Phot. **6.** 337. 1908.

32) Derichsweiler, Die Bandenspektra der Kupferhaloide. Zeitschr. f. wiss. Phot. **4.** 401. 1906.

33) Proc. Roy. Soc. **56.** 192. 1894.

34) l. c. Nr. 36.

35) Franck u. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **13.** 328. 1911.

36) Franck u. Wood, Über die Beeinflussung der Fluoreszenz von Jod und Quecksilberdampf durch Beimengung von Gasen mit verschiedener Affinität zum Elektron. Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **13.** 78. 1911.

37) Über zwei Linienspektren des Quecksilbers. Ann. d. Phys. **16.** 490. 1905.

Verzeichnis der Spektrogramme.*)

Tafel VIII.

1) Calciumnitrat in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 20 Minuten. Aufnahme mit Gitter.
2) Calciummetall in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 5 Minuten. Aufnahme mit Gitter.
3) Calciumchlorid in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 12 Minuten. Aufnahme mit Gitter.
4) Calcium in Chlorknallgasflamme bei Zutritt von Sauerstoff. Exposition 110 Min. Aufnahme mit Gitter.
5) Calcium in Chlorknallgasflamme. Exposition 120 Minuten. Aufnahme mit Gitter.

Tafel IX.

1) Calciummetall in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 10 Minuten. Aufnahme mit Quarzspektrograph.
2) Calciumchlorid in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 2 Minuten. Aufnahme mit Quarzspektrograph.
3) Calcium in Chlorknallgasflamme. a) Exposition 70 Minuten.
   Aufnahme mit Quarzspektrograph. b) Exposition 10 Minuten.
4) Strontiumoxyd in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 60 Minuten. Aufnahme mit Gitter.
5) Strontiumchlorid in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 5 Minuten. Aufnahme mit Gitter. (Das Spektrogramm ist wahrscheinlich etwas nach rechts verschoben.)
6) Strontium in Chlorknallgasflamme. Exposition 140 Minuten. Aufnahme mit Gitter.

Tafel X.

1) Strontiumoxyd in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 9 Minuten. Aufnahme mit Quarzspektrograph.
2) Strontiumchlorid in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 15 Minuten. Aufnahme mit Quarzspektrograph.
3) Strontium in Chlorknallgasflamme. a) Exposition 70 Minuten.
   Aufnahme mit Quarzspektrograph. b) Exposition 10 Minuten.

---

*) Die auf den Tafeln angegebenen Wellenlängenskalen sollen eine bessere Orientierung ermöglichen. Es empfiehlt sich nach diesen Maßstäbe herzustellen, die mit den Spektrogrammen zur Deckung gebracht werden können.

Tafel XI.

Alle weiteren Aufnahmen mit Quarzspektrograph.

1) Bariumnitrat in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 9 Minuten.
2) Bariumchlorid in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 10 Minuten.
3) Barium in Chlorknallgasflamme. Exposition 90 Minuten.
4) Kupferoxydul in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 15 Minuten.
5) Kupferchlorür in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 12 Minuten.
6) Kupfer in Chlorknallgasflamme. Exposition 40 Minuten.

Tafel XII.

1) Nickelnitrat in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 35 Minuten. (Flamme fahl-grün.)
2) bzw. 4) Bleioxyd in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 30 bzw. 15 Minuten. (Flamme weiß-grau.)
3) Kobaltnitrat in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 35 Minuten. (Flamme weißlich-braun.)
5) Nickel in Chlorknallgasflamme. Exposition 60 Minuten. (Flamme rosa.)
6) Kobalt in Chlorknallgasflamme. Exposition 45 Minuten. (Flamme bläulich-rosa.)
7) Blei in Chlorknallgasflamme. Exposition 45 Minuten. (Flamme blei-grau.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

J. M. Eder und **E. Valenta**, Atlas typischer Spektren. Herausgegeben von dem Komitee zur Verwaltung der Erbschaft Treitl. Kaiserliche Akademie der Wissenschaften. Wien 1911 bei A. Hölder. Folio, XV u. 143 Seiten, 53 Tafeln.

Gewöhnlich nimmt man an, das Spektrum eines Elementes sei bekannt, wenn in einer Tabelle die Wellenlängen seiner Linien zusammengestellt sind. In der Tat ist damit nur der erste Schritt getan, der es allenfalls ermöglicht, das Vorhandensein des Elementes in einer Lichtquelle zu erkennen. Aber eine solche Tabelle ist nur eine Art von Abstraktion, ein Gerippe, dem alles Besondere und Persönliche des betreffenden Spektrums abgestreift worden ist. Das Knochengerüst muß erst mit Fleisch und Blut umkleidet werden, damit eine besondere bestimmte Person daraus wird; es verhält sich wie eine Röntgenphotographie eines Menschen zur gewöhnlichen Photographie.

Diese Personifizierung geschieht durch Angabe des Aussehens der einzelnen Linien, ihre Schärfe oder Unschärfe, Breite, Dunkelheit und

zahlreiche andere Charakteristika, die sich freilich mit Werten nicht geben lassen. Da hilft vielmehr nur die Photographie, und so wird eine gute photographische Reproduktion des Spektrums zum unentbehrlichen Hilfsmittel des spektroskopischen Studiums. Wir wissen längst, daß Linien verschiedener Art verschieden aussehen; in extremen Fällen wird ein Blick dem Eingeweihten sagen, ob eine Linie zur Haupt-, ersten oder zweiten Nebenserie gehört.

Noch viel wichtiger als für die Linienspektra ist aber die Kenntnis des Aussehens für die Bandenspektra; die unendlich wechselnde Art, wie in einer Bande die Intensität sich ändert, wie in Bandengruppen die Unschärfe von Gruppe zu Gruppe variiert, und anderes, was dem deutlich entgegentritt, der sich viel mit diesen Dingen beschäftigt, ist außerordentlich charakteristisch für das Spektrum, läßt sich aber nicht mit Worten, sondern nur durch eine Photographie mitteilen.

Freilich muß die Photographie gut sein. Das ist die große Schwierigkeit, an der so oft der gute Wille, Kenntnisse anderen mitzuteilen, scheitert. Gewiß die Hälfte aller in Zeitschriften veröffentlichten Photographien verfehlt ihren Zweck völlig; sie erwecken in dem Beschauer nur den Eindruck, als sei der Autor ein Stümper auf dem Gebiete der Spektralphotographie. Erst wenn man selbst Erfahrungen gemacht hat, nach guten Negativen dürftigste Autotypien erhalten hat, lernt man richtige Beurteilung, versteht die in allen Abhandlungen sich wiederholende Klage, daß die Reproduktion nicht das zeige, was sie solle, und gibt es schließlich auf, Abbildungen von Spektren zu veröffentlichen.

Ich kenne nun einen Autor, dessen Reproduktionen den Originalen entsprechen: J. M. Eder. Als Vorstand eines staatlichen Lehrinstitutes für Reproduktion und als Meister der Spektralphotographie vereinigt er die Bedingungen, die zum Gelingen nötig sind: er weiß, worauf es bei der Photographie ankommt und er kennt die technischen Mittel, die zum Herausbringen dieser Einzelheiten nötig sind. In den zahlreichen Abhandlungen, die Eder teils allein, teils mit E. Valenta veröffentlicht hat, sind die wundervollen Tafeln nicht der unwichtigste Teil.

So ist es mit großer Freude zu begrüßen, daß die beiden sich wiederum vereinigt haben zur Herausgabe des vorliegenden Werkes, das sicherlich ein wichtiges Förderungsmittel der Spektroskopie werden wird. Es zerfällt in drei Teile: Flammenspektra, Bogenspektra, Funkenspektra. Nach meiner Meinung ist der erste Teil der wertvollste: Flammenspektra enthalten am meisten Banden und jene nicht wohl mit Worten zu beschreibenden Eigenschaften; Flammenspektra sind daher am wenigsten ohne Abbildungen zu beschreiben, Funkenspektra am ehesten; Flammenspektra sind daher auch am schwierigsten zu reproduzieren, und man hat es gewöhnlich unterlassen. Wir haben eigentlich nur von Hartley solche Reproduktionen, und ein Vergleich von dessen Bildern mit dem neuen Atlas zeigt am besten den ungeheuren Unterschied. Ich würde daher gerade diesen Teil des Atlas noch weiter ausgedehnt wünschen.

Es sind so ziemlich sämtliche existierende Elemente, soweit sie nicht Geißlerröhren zur Erzeugung des Spektrums notwendig machen, in dem Atlas berücksichtigt. Auf 53 Tafeln mit je 12 oder mehr Spektralstreifen findet man alles, was zwischen den Grenzen λ 8000 und λ 1800 liegt, und zwar, was praktisch wichtig ist, in Abbildungen des prismatischen und des Gitterspektrums. Dem Atlas ist noch ein ausführlicher Text zugefügt, der bei jedem Element die wichtigste messende Literatur, die Methoden zur Erzeugung des Spektrums und andere Mitteilungen bringt, die zum Teil Neues enthalten. Für jedes Element findet sich eine Tabelle des Bogen- und Funkenspektrums teils nach eigenen Messungen der Autoren, teils nach den besten fremden Messungen. So ist der Atlas eine Art von Handbuch geworden, der für jedes Element die wesentlichen Ergebnisse der Forschung bringt. Er wird wohl in keinem Laboratorium fehlen dürfen, welches sich ernsthaft mit Spektroskopie beschäftigt, und ich mache mit Freude auf das ausgezeichnete Werk aufmerksam.

Nur eines bedaure ich an dem Werke: die Beibehaltung der Zahlenangaben nach dem Rowlandschen System der Wellenlängen. Die Einführung dieses Systems vor etwa 30 Jahren hat damals die Spektroskopie ungeheuer gefördert, die Genauigkeit der Messungen um reichlich eine Dezimale erhöht, und viele falsche Ansichten, z. B. über die sogen. basischen Linien sofort beseitigt. Aber jetzt sind wir darüber hinausgewachsen, das Rowlandsche System ist kein Förderungs- sondern ein Hinderungsmittel geworden. Die in ihm steckenden Ungenauigkeiten werden allen Spektralmessungen eingeimpft, dadurch die Unstimmigkeiten in Messungen verschiedener Autoren hervorgerufen, und die große Fehlergrenze auch bei guten Meßmethoden bedingt. Dem soll das internationale System der Einheiten abhelfen, welches die Genauigkeitsgrenze wieder um eine Dezimale hinausgeschoben hat und damit die nach dem Charakter der Spektrallinien praktisch erreichbare Grenze bei den meisten Linien erreicht, bei vielen wohl schon überschritten hat.

Es handelt sich nun darum, möglichst schnell den Übergang von einem System zum anderen zu machen. Für eine ganze Anzahl von Elementen ist dieser Übergang durch Neumessung bereits geschehen und ihre Zahl wächst zusehends. Bei den anderen Elementen sollte man durch Umrechnung — wozu die nötigen Grundlagen vorhanden sind — den Übergang vorbereiten. Freilich wird bei solchen Elementen die Genauigkeit durch die Umrechnung nicht gesteigert, aber die Benutzung der schon nach J. A. aufgestellten Tabellen erleichtert und befördert. Eder und Valenta haben diesen Schritt nicht gemacht, sie haben sogar umgekehrt gelegentlich Messungen nach den neuen Einheiten auf die alten umgerechnet. So wird das große prachtvolle Werk. das zu einer mächtigen Förderung der internationalen Einheiten hätte mitwirken können, für diesen Zweck verloren gehen. H. Kayser.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Metzger & Wittig, Leipzig.

X. Band. Ausgegeben im Februar 1912. Heft 11.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,

a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

Mit einer Tafel.

1912

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraſse 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Referate.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band. 1912. Heft 11.

Das Absorptionsspektrum des Toluols im Ultravioletten.

Von

Friedrich Cremer.

Mit 1 Figur.

Eine Gruppe chemisch nahe verwandter Körper stellen die sog. aromatischen Verbindungen dar, d. i. jene organischen Verbindungen, die sich vom Benzolkern C_6H_6 ableiten und aus diesem durch Substitution eines H-Atoms durch andere Atome oder Atomgruppen hervorgehen. Gerade diese enge chemische Verwandtschaft macht die Benzolderivate zugleich zu einem sehr dankbaren Gegenstande für spektroskopische Untersuchungen, da es beim Studium chemisch sich nahe stehender Körper am ersten gelingen wird, einen Einblick in den Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution zu gewinnen. Ist es gelungen, Regeln und Gesetze aufzustellen, nach denen die Spektra dieser einzelnen Verbindungen geordnet sind, und sind ferner feste Regeln und Gesetze gewonnen, nach denen das Spektrum sich ändert, wenn wir von einer Verbindung zur anderen, von einer Gruppe von Verbindungen zu einer anderen verwandten Gruppe übergehen, so ist die Spektroskopie damit um ein Beträchtliches der Lösung ihrer Aufgabe näher gekommen, uns Aufschluß zu geben über das Wesen, die Kräfte und Bewegungen der Atome oder der auf ihnen befindlichen elektrischen Ladungen.

Von früheren derartigen Untersuchungen innerhalb der Gruppe der Benzolderivate sind zu erwähnen die Arbeiten von Pauer,[1]) Grebe[2]) und Hartley.[3]) Pauer begnügt sich mit der einfachen Feststellung verhältnismäßig weniger, stärker hervortretender Absorptions„linien“, während die weit vollkommeneren Arbeiten von Grebe und Hartley, namentlich bei letzterem, von der Gesetz-

mäßigkeit in den einzelnen Spektren nur ein sehr unvollkommenes Bild geben. Mit spezielleren Untersuchungen beschäftigen sich die ebenfalls aus dem Bonner physikalischen Institut hervorgegangenen Arbeiten von Mies,[4]) Koch[5]) und Grebe,[6]) die der Untersuchung des Paraxylols, des Anilins und des Benzols gewidmet sind. Ein weiteres Glied in der Kette solcher Untersuchungen möge auch die vorliegende Arbeit bilden, die auf Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Kayser unternommen wurde und sich eingehend mit der Absorption des Toluols befaßt. Das Toluol ($C_6H_5 . CH_3$) geht aus dem Benzolkern unmittelbar hervor, wenn wir ein Wasserstoffatom durch die Methylgruppe CH_3 ersetzen.

Versuchsanordnung.

Zur Untersuchung des Toluols benutzte ich die bewährte von Konen angegebene Anordnung, wie sie schon seit Jahren im Bonner physikalischen Institut angewandt worden ist. Sie verwendet als Lichtquelle den Aluminiumfunken unter Wasser, der ein schönes nur durch wenige Aluminium-Umkehrlinien unterbrochenes und weit (bis etwa 230) ins Ultraviolette reichendes, kontinuierliches Spektrum liefert. Im einzelnen war die Einrichtung meiner Versuche sowie die Anordnung der Apparate (Lichtquelle, Linsen, Absorptionsgefäße usw.) genau so, wie sie in den Arbeiten von Grebe, Mies und Koch ausführlich beschrieben ist.

Als Spektralapparat diente ein Quarzspektrograph der Firma Ad. Hilger Ltd.-London, der so justiert wurde, daß in dem für meine Untersuchungen in Betracht kommenden Bereiche (230—275) die Dispersion durchschnittlich 9.5 A.E. pro mm der photographischen Platte betrug. Die Belichtungszeit betrug bei Dämpfen $^1/_2$—1 Stunde, bei Lösungen in Alkohol $^3/_4$—2 Stunden.

Die Messung der Wellenlängen erfolgte mittels der Teilmaschine des Bonner Instituts, die in Kaysers Handbuch der Spektroskopie ausführlich beschrieben ist. Zur Berechnung der Wellenlängen des unnormalen Prismenspektrums diente mir die Cornusche Dispersionsformel $\lambda = \lambda_0 + \frac{c_0}{D - d_0}$, deren Konstanten λ_0, c_0 und d_0 jedesmal aus der Ablenkung D dreier Normalen neu zu berechnen sind. Als Normalen dienten mir dabei 3 Linien eines bei halb abgeblendetem Spalt über die Platte geworfenen Funkenspektrums des Eisens. Bei späteren Messungen erfolgte die Berechnung der

Wellenlängen der Bequemlichkeit halber durch geradlinige Interpolation, indem ich dreizehn in Abständen von ca. 25 Å.-E. gelegene Normalen meinen Messungen zugrunde legte. Es zeigte sich, daß der bei dieser geradlinigen Interpolation gemachte Fehler 0,2 Å.-E nicht überstieg, ein Fehler, der mit Rücksicht auf die außerordentlich geringe Intensität der meisten Banden ohne Bedenken vernachlässigt werden darf.

Zur Untersuchung gelangten Toluoldämpfe und Lösungen des Toluols in Alkohol. Die Genauigkeit beträgt bei schärferen Dampfbanden $\pm$ 0,5 Å.-E. Die meisten Dampfbanden des Toluols, das sich unter den Benzolderivaten durch Unschärfe seiner Banden ganz besonders auszeichnet, waren jedoch so schwach zu erkennen, daß Fehler von $\pm$ 2 Å.-E. leicht möglich sind. Insbesondere gilt dies von den Banden im äußersten Ultraviolett sowie den verwaschenen Bandenköpfen der Lösungen.

Die verwendete Substanz war von Merck in Darmstadt bezogen.

Toluoldämpfe.

Die Untersuchung der Toluoldämpfe erfolgte bei Atmosphärendruck. Da die beim Toluoldampf ohnehin schon außerordentlich starke Absorption mit der Temperatur schnell zunimmt, mußte, um kontinuierliche Absorption möglichst zu vermeiden, bei höheren Temperaturen die Dicke der absorbierenden Schicht entsprechend verringert werden. Aus diesem Grunde variierte die Länge des Absorptionsgefäßes zwischen $d = 25$ cm bei $t = 3^0$ und $d = 0,25$ cm bei $t = 100^0$. Die Resultate meiner Messungen sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich, treten bei sämtlichen Temperaturen fast alle Bandenköpfe wieder auf, soweit sie nicht infolge kontinuierlicher Absorption unsichtbar geworden sind. Abgesehen von kleineren Schwankungen, die auf die unvermeidlichen Ungenauigkeiten in den Messungen der unscharfen Bandenköpfe zurückzuführen sind, erscheinen sämtliche Köpfe wieder genau an derselben Stelle; eine Verschiebung nach Rot oder Violett hin, die nicht innerhalb der erwähnten Versuchsfehler fiele, ist nirgendwo wahrzunehmen. Weder steigende Temperatur noch Änderung der Schichtdicke haben auf die Lage der Bandenköpfe irgendwelchen Einfluß ausüben können. Von der Untersuchung der Dämpfe bei noch höheren Temperaturen (der Siedepunkt des Toluols liegt bei 112^0 C) glaubte ich daher absehen zu dürfen; die untersuchten

Tabelle 1.

Bei * beginnt kontinuierliche Absorption.

$t = 4^0$ $d = 25$ cm	5^0 10	10^0 10	17^0 10	30^0 10	40^0 2,5	50^0 2,5	60^0 2,5	75^0 1
						2314,8		
						25,5		
						41,4		
					2354,3			
						58,7		
2393,9	94,0	93,8	92,7	95,4				
2407,8	07,5	08,0	07,0	07,4	07,2	07,6	07,2	07,2
19,0	20,2	20,4	19,6	20,4	19,2	19,8		19,9
		24,0						24,1
32,5	32,8	33,0	32,4	33,1	32,4	32,0		34,0
	44,2		44,6					
50,2	49,8	48,4	49,7	48,7	47,9	48,8	48,1	49,0
62,4		62,2				61,9	*	
63,9	64,4	64,7	64,4	64,3	64,5	64,0		63,9
70,6	70,9	71,1	70,7	71,2	70,5	70,6		70,0
76,1	76,5	77,2	77,4	77,2	76,9	76,7		77,6
	83,0	83,2						
89,0	87,9	89,2	88,8					
	90,6	91,6	90,6	90,4	90,1	89,7		90,5
		94,9	94,6		93,7	95,8		
2501,8	02,0	03,6	03,1	03,2	02,8			
	04,4	05,7	04,9	05,3		04,2		
	07,3	07,5	07,2	07,8	07,5			
	11,0	10,5	11,7	12,2	11,6	10,0		
15,5	16,8	16,8	16,7	17,3	17,2	16,1		
22,0	21,6	22,5	21,6	22,7	22,0	21,7		
	23,5	24,7	24,0		24,7			
		28,7	28,5	29,8	29,2			
35,7	36,5	36,4	36,3	36,8	36,0	36,2		36,2
	38,6	38,9	38,8		38,7			
	40,9	40,3	41,0		40,3			
49,7	50,1	50,1	50,3	50,2	50,2	49,8		50,4
54,1	53,9	54,0	54,2	54,5	53,8	53,8		
59,2	60,0	60,4	60,2	60,2	59,4	59,2		60,0
64,9	64,9	65,2	65,3	65,0	64,9	64,9		65,0
	67,0	67,4	67,5		67,3			
	69,5	70,2	70,4					
	71,8	72,3	72,4		71,9			
								77,8
79,5	79,7	78,8	79,2	79,5	79,4	79,3	79,6	79,3
83,7	84,8	85,1	85,4	85,2	85,0	84,7		84,8
	89,3	89,3	89,7		89,3	90,1		
		95,4	96,3		95,5	94,8		
2600,8	00,0	00,4	00,6	00,2	00,4	00,2		
02,5	02,0	03,0	02,9		02,5			
	06,7	07,0	06,7		06,5			
11,5	12,0	12,1	12,8		12,5			
15,0	14,5	15,0	15,0	15,0	14,9	14,7		14,7
18,7		19,4	19,7	19,7	18,7	19,6		
23,3		23,7	24,0	23,8	23,5			
30,2	30,0	30,2	30,6	30,8	30,1	30,0		29,8

Tabelle 1.

Bei * beginnt kontinuierliche Absorption.

90° 0,5	100° 0,25	λ gefundener Mittelwert	λ berechnet	$n = \frac{10^7}{\lambda}$ gefunden	$n = \frac{10^7}{\lambda}$ berechnet	Intensität
		2394,0	2393,4	4177,0	4178,2	
07,2		2407,4	2406,6	53,9	55,2	
20,5		19,9	22,1	32,4	28,7	
*		24,0	25,8	25,4	22,3	
		32,8	33,4	10,4	09,5	
		44,4	43,7	4091,6	4092,1	
		48,9	47,6	83,5	85,7	
		62,1	60,2	61,6	64,7	
		64,3	64,1	57,9	58,3	hervortretend
		70,7	71,9	47,4	45,5	
		76,9	75,8	37,3	39,1	
		83,1	83,1	27,2	27,3	
		88,7	87,0	18,2	20,9	
		90,5	91,0	15,3	14,5	
		94,8	94,9	08,2	08,1	
		2502,8	2502,9	3995,5	3995,3	
		04,9	06,9	92,2	89,0	
		07,5	08,5	88,0	86,4	
		11,2	12,6	82,2	80,0	
		16,6	16,6	73,6	73,6	
		22,0	20,7	65,1	67,2	
		24,2	24,7	61,7	60,8	
		29,1	28,8	54,0	54,4	
		36,3	37,0	42,8	41,9	hervortretend
		38,8	36,8	39,0	41,7	
		40,6	41,0	36,1	35,5	
	50,2	50,1	49,3	21,5	22,7	hervortretend
	54,9	54,1	53,4	15,3	16,3	
	59,7	59,8	61,8	06,5	03,5	
	65,7	65,1	66,0	3898,5	3897,1	
		67,3	68,2	95,1	93,8	stark hervortretend
		70,0	70,2	91,1	90,7	
		72,1	72,4	88,0	87,4	
	78,1	77,9	76,7	79,1	81,0	
	80,3	79,5	80,9	76,7	74,6	hervortretend
	85,6	84,9	85,2	68,6	68,2	hervortretend
		89,5	89,0	61,7	61,8	
		95,5	93,8	52,8	55,4	
	00,7	2600,3	98,1	45,7	49,0	stark hervortretend
	03,1	02,7	2602,7	42,2	42,1	sehr stark hervortret.
		06,7	07,1	36,3	35,7	
	11,5	12,1	11,4	28,5	29,3	
	15,1	14,9	15,8	24,2	22,9	hervortretend
		19,3	20,2	17,8	16,5	
		23,7	24,6	11,4	10,1	
	30,7	30,3	29,0	01,8	03,7	stark hervortretend

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$t = 4^0$	5^0	10^0	17^0	30^0	40^0	50^0	60^0	75^0
$d = 25$ cm	10	10	10	10	2,5	2,5	2,5	1
2634,3	34,9	34,6	35,4	35,2	34,8	34,7		34,4
38,9	39,0	38,8	39,2		39,3	39,0		39,4
42,8	42,5	42,2	42,7	43,0	42,8	42,9		42,7
46,7	47,2	47,0	47,2	47,6	46,8	46,7		46,8
50,6	51,1	50,4	51,5	51,7	50,6	50,5		51,2
54,2		55,3	55,5	55,5	54,9	54,9		54,9
59,0	59,6	59,4	60,1	60,1	59,1	59,3		59,0
62,4		62,7	63,1					
66,8	67,1	67,0	67,7	68,0	67,4	66,6		66,7
70,7	71,2	71,3	71,6	72,5	72,0	71,0		71,0
73,8	73,5	73,7	74,1					73,3
75,9	75,7	75,6	76,2		76,2			75,4
78,1	77,6	77,9	78,3	78,8	78,7		78,9	
80,0	80,7	79,7	80,1	80,7	80,2	79,3	80,8	79,4
83,6	83,5	83,5						83,4
	85,5		85,3	84,4	84,4	85,6		
	86,6	86,3	86,1	87,6	86,5	86,6		86,2
93,3	92,5	91,8	92,5	93,2	92,1	92,0		93,0
2704,8	04,1	04,9	05,4	05,3	04,7	04,2	04,6	04,5
12,9	12,4	13,1	12,8	13,3	12,8	12,8	12,9	12,9
24,3	24,7	24,9		25,0	25,0	23,2	24,3	24,2

Intervalle zeigen deutlich, daß die Lagerung der Bandenköpfe von Temperatur und Schichtdicke völlig unabhängig ist.

Das Spektrum des Toluols ist wie das des bisher untersuchten Benzols, Paraxylols und Anilins ein ausgesprochenes Bandenspektrum; sämtliche Banden sind unaufgelöst, haben ihre Köpfe nach Violett hin und sind nach Rot hin abschattiert.

Eine Angabe der Breite der einzelnen Banden, wie Hartley es versucht hat, erwies sich als unmöglich, da bei unveränderter Schichtdicke mit steigender Temperatur eine erhebliche Verbreiterung der Banden nach Rot hin stattfindet. Weiterhin ist die Breite der Banden abhängig von Belichtungsdauer und Art der Entwicklung, so daß die Angaben Hartleys als rein zufällige zu betrachten und des weiteren völlig bedeutungslos sind. Zudem kommt es für unsere Zwecke nur auf die Lage der Köpfe an, die, wie oben gezeigt, von allen derartigen Faktoren völlig unabhängig ist.

Bei konstanter Schichtdicke nimmt mit steigender Temperatur die Intensität der Bandenköpfe scheinbar mehr und mehr ab, da letztere immer mehr in den Bereich der sich verbreiternden Nachbar-

Tabelle 1 (Fortsetzung).

90°	100°	λ		$n = \frac{10^7}{\lambda}$		Intensität
0,5	0,25	gefundener Mittelwert	berechnet	gefunden	berechnet	
	35,4	2634,9	2633,5	3795,2	3797,3	stark hervortretend
		39,1	37,9	89,2	90,9	
	42,7	42,7	42,4	83,9	84,5	
		47,0	46,8	77,9	78,1	
	51,8	51,1	51,3	72,0	71,7	
		55,0	55,8	66,4	65,4	
	59,6	59,5	60,3	60,1	59,0	
		62,8	64,8	55,4	52,6	
66,4	67,8	67,2		49,3		sehr stark hervortret.
	71,9	71,5		43,2		hervortretend
74,0		73,7	73,9	40,1	39,8	
		75,8		37,1		
79,3		78,5	78,5	33,2	33,4	
	80,7	80,1		30,9		
		83,5	83,1	26,5	27,0	
		85,1		24,4		
86,0	86,5	86,5	87,7	22,3	20,7	
92,5	92,5	92,5		13,9		
98,8		98,8		05,4		
04,0	05,3	2704,7		3697,3		
07,0	07,3	07,2		94,1		
12,5	12,5	12,8		85,9		
19,3	18,6	19,0		78,0		
24,3	24,1	24,4		70,8		

bande fallen. Bei der bei $t = 30^0$ gemachten Aufnahme ist z. B. die Verbreiterung der intensiveren Banden schon soweit vorgeschritten, daß im Vergleich zu $t = 20^0$ eine Reihe der weniger intensiven bereits verschwunden ist.

Nimmt die Temperatur bei gleicher Schichtdicke immer mehr zu, so macht sich im mittleren Bereiche des Absorptionsgebietes immer mehr die kontinuierliche Absorption geltend, die, einer Art langen Bande vergleichbar, bei $t = 75^0$ und namentlich bei $t = 60^0$ und $t = 90^0$ das Spektrum schon so sehr geschwächt hat, daß bei den letztgenannten Temperaturen fast alles Licht zwischen 241 und 267 absorbiert wird. Im übrigen scheint mit steigender Temperatur die Intensität der längsten Wellen etwas zuzunehmen, während im äußersten U.-V. die Banden bei allen Temperaturen nur schwach angedeutet sind und kaum meßbare, verwaschene Kanten zeigen.

Lösungen des Toluols in Alhohol.

Als geeignetstes Lösungsmittel des Toluols erwies sich bei meinen Versuchen der Alkohol, wie schon aus den ersten Auf-

nahmen, die bei einer Konzentration von $^1/_5{}^0/_0$ in Äther, Alkohol und Chloroform gemacht wurden, deutlich hervorging. Die Untersuchung erstreckte sich daher des weiteren ausschließlich auf Lösungen in Alkohol, und zwar kamen zur Verwendung Konzentrationen von 1:2500, 1:1250, 1:500, 1:200, 1:100, 1:50, 1:20, 1:10, 1:5 und 1:2. Die von mir gewählten Schichtdicken betrugen: 1,8 mm für die Lösungen 1:2500, 1:1250 und 1:500, 0,3 mm für 1:200, 1:100 und 1:50, während ich für die vier letzten Versuche kapillare Schicht (ca. 0,02 mm) verwandte. Die Belichtungszeiten betrugen $^3/_4$—2 Stunden. In Tabelle 2 sind die Resultate meiner Messungen zusammengestellt, wobei die Zahlen, ebenso wie oben, sich auf die Wellenlängen der gefundenen Bandenköpfe beziehen.

Wie bei den Absorptionsspektren der Dämpfe, so ist auch in den Spektren der Lösungen des Toluols eine Verschiebung der Banden mit wachsender Konzentration (was Mies für Paraxylol gefunden hat) nirgendwo wahrzunehmen; auch bei den Lösungen des Toluols erweist sich die Lage der Bandenköpfe als völlig unabhängig von Konzentration und Schichtdicke; desgleichen scheint eine Verbreiterung der Banden, wie wir sie bei den Dämpfen mit steigender Temperatur gefunden hatten, bei den Lösungen mit wachsender Konzentration nirgendwo einzutreten.

Pauer findet in flüssigem Toluol Banden bei 2680—2705 und 2615—2637, in Lösung fand er außer diesen beiden eine dritte bei 264—266, Zahlen, die mit den von mir gefundenen sehr gut übereinstimmen. Bei der Konzentration 1:2 wurde bei mir alles Licht von 272 an absorbiert, obwohl ich die Expositionsdauer auf 3 Stunden ausgedehnt hatte; vielleicht hätte sich mit Hilfe eines lichtdurchlässigeren Apparates oder bei noch längerer Expositionszeit auch bei meinen Versuchen selbst mit konzentrierter Lösung noch ein Resultat erzielen lassen; doch würden, wie die Pauerschen Zahlen zeigen, sich keine neuen Banden haben finden lassen; ich glaubte daher von dieser langwierigen Arbeit absehen zu dürfen.

Was den Zusammenhang zwischen Dampf- und Flüssigkeitsspektrum anbetrifft, so habe ich in Tabelle 3 die einander entsprechenden Bandenköpfe beider Spektra übereinandergesetzt.

Wie die Tabelle 3 zeigt, treten die intensiveren Banden des Dampfes auch bei den Lösungen ziemlich vollständig wieder auf, nur ist das Flüssigkeitsspektrum gegen das Dampfspektrum um 13—15 A.-E. nach Rot hin verschoben. Wenn bei einigen sehr

Tabelle 2.

1 : 2500 1,8 mm	1 : 1250 1,8	1 : 500 1,8	1 : 200 0,3	1 : 100 0,3	1 : 50 0,3	1 : 20 0,02	1 : 10 0,02	1 : 5 0,02	1 : 2 0,02	Mittel	Pauer
2679,8	80,1	79,7	79,4	80,1	80,6	79,5	80,0	80,1	2720	2680,0	2680—2705
45,2	44,7	45,1	44,5	45,3	44,1	45,1	45,0	44,8	kontinuier-	44,9	2640—2660
12,7	13,2	12,9	13,4	13,0	14,3	13,4	14,3	13,7	liche	13,4	2615—2637
	2597,9	97,3			98,3		97,6		Absorption	2597,8	
		82,2					82,6	82,1		82,3	
		65,3			64,2		64,5			64,7	
		50,7		49,8	48,9		51,0	50,0		50,1	
		35,4		34,9	35,2		34,6			35,0	
					17,5		16,9	17,5		17,3	
					2475,6		76,0	75,7		2475,8	
					20,7		20,4	20,5		20,5	

Tabelle 3.

Lösung	2680	2644,9	2613,4	2597,8	2582,3	2564,7	2550,1	2535,0	2517,3	2475,8	2420,5
Dampf	2667,2	2630,3	2600,3	2584,9	2567,3	2550,1	2536,3	2522,0	2502,8	2464,3	2407,4
Differenz	12,8	14,6	13,1	12,9	15	14,6	13,8	13	14,5	11,5	13,1

intensiven Dampfbanden (2671,5, 2634,9, 2602,7 2565,1) die entsprechenden Banden der Lösungen fehlen, so ist dies offenbar darauf zurückzuführen, daß letztere von den sehr breiten Nachbarbanden (2680,0, 2644,9, 2613,4, 2582,3) überdeckt werden und infolgedessen bei der Messung nicht beobachtet worden sind.

Gesetzmäßigkeiten im Spektrum.

1. Des Toluoldampfes.

Bereits Grebe hebt in seiner Arbeit hervor, daß das Spektrum des Toluols eine auffallende Regelmäßigkeit in der Anordnung der einzelnen Banden aufweist. Obwohl eine ähnliche Zerlegung des Spektrums, wie Grebe sie vorgenommen hat, nämlich in Serien, deren einzelne Banden eine arithmetische Reihe mit einem Abstande von 62—66 A.-E. je zweier aufeinanderfolgender Glieder bilden, auch bei den von mir gefundenen Werten genau in derselben Weise durchführbar war, zudem sich noch eine größere Zahl solcher Serien aufstellen ließ unter Verwendung sämtlicher gefundener Bandenköpfe, so scheint mir diese Anordnung doch mehr eine zufällige und willkürliche als eine notwendige, durch den inneren molekularen Bau des Toluols bedingte zu sein.

Schon eine oberflächliche Beobachtung meiner Aufnahmen ließ sofort deutlich erkennen, daß wir an den Stellen $\lambda = 2667$, 2602, 2567 und 2536 Köpfe von stark hervortretenden Hauptserien zu suchen haben, die nach Rot abschattiert sind und an Intensität rapide abnehmen. Ein Versuch, das gesamte Spektrum nach diesem Gesichtspunkte zu ordnen, führte denn auch leicht unter Zugrundelegung der gefundenen Schwingungszahlen (Tabelle 1) zu folgender Zergliederung (Tabelle 4).

Sämtliche gefundenen Banden sind ausnahmslos in dieser Tabelle untergebracht. Wie man sieht, zerfällt das gesamte Spektrum des Toluoldampfes in 11 Serien, deren Köpfe nach Violett gelegen und die nach Rot abschattiert sind. Die Anzahl der Banden einer Serie nimmt nach kürzeren Wellen hin schnell ab, die Serienköpfe nähern sich nach dem violetten Ende hin mehr und mehr, so daß in den Serien X und XI nur die Köpfe noch deutlich hervortreten.

Der gesetzmäßige Bau der einzelnen Serien sowie die Gesetzmäßigkeit in der Anordnung der einzelnen Serien untereinander tritt in obiger Tabelle klar zutage. Die vertikalen Differenzen sind sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung konstant (im

Tabelle 4.

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII		IX		X		XI
***3749	93	***3842	53	**3895	48	*3943	45	3988	39	4027	35	4062		—		4132	22	4154		4177
6		6		7		7		6		9		4				7				
*3743	93	3836	52	3888	48	3936	46	3982	36	4018	40	*4058	34	4092	33	4125				
6		7		9		7		8		3		6		8		8				
3737	92	3829	50	3879		—		3974	41	4015		—		4084		—				
6		5		3		7		9		7		5				7				
3731	93	*3824	52	*3876	46	*3922	43	3965	43	4008	39	4047				4110				
7		6		7		7		3		6		10								
3724	94	3818	51	*3869	46	3915	46	3962		—		4037								
10		7		7		5		8		6										
3714	97	3811	51	3862		—		3954	42	3996										
4		9		9		4		8		4										
—		**3802	51	3853	53	3906		—		3992										
5		7		7		8		7												
3705	90	**3795	51	**3846	52	3898	41	3939												
8		6				7														
3697	92	3789				3891														
3		5																		
3694	90	3784																		
8		6																		
3686	92	3778																		
8		6																		
3678	94	3772																		
7		6																		
3671	95	3766																		
		6																		
		3760																		
		5																		
		3755																		
		7																		
		—																		
		8																		
		3740																		
		7																		
		3733																		
		7																		
		3726																		
		4																		
		3722																		

*** sehr stark hervortretend
** stark hervortretend
* hervortretend

Mittel $D = 6{,}4$), d. h. die Schwingungszahlen je zweier aufeinanderfolgender Bandenköpfe haben in sämtlichen Serien die konstante Differenz D; jede Serie hat also die Form

$$n = n_0 + Dp \qquad (p = 0,\ 1,\ 2\ldots) \tag{1}$$

wo n_0 die Schwingungszahl des betreffenden Serienkopfes bedeutet, während für p die Reihe der ganzen Zahlen $p = 0,\ 1,\ 2\ldots$ zu setzen ist. Betrachten wir die Lage der einzelnen Serien untereinander, indem wir die ersten horizontalen Differenzen bilden, so zeigt sich, daß letztere in vertikaler Richtung konstant sind. Auch in horizontaler Richtung scheint eine Gesetzmäßigkeit vorzuliegen, insofern für die Serien II—XI die ersten horizontalen Differenzen nach Violett hin gleichmäßig abnehmen. Die Serien II—XI bilden demnach eine besondere Gruppe, deren Köpfe nach dem 3. Deslandresschen Gesetz einer Gleichung von der Form

$$n_0 = A + Bm + Cm^2 \qquad (m = 1,\ 2,\ldots 10) \tag{2}$$

genügen. Da nun für die Banden jeder einzelnen Serie die obige Formel (1) $n = n_0 + Dp$ gilt, so muß sich das ganze Spektrum des Toluols (mit Ausnahme der Serie I) ausdrücken lassen durch die Formel

$$n = A + Bm + Cm^2 + Dp \qquad \begin{pmatrix} m = 1,\ 2,\ldots 10 \\ p = 1,\ 2,\ldots \end{pmatrix} \tag{3}$$

Die Feststellung einer derartigen Gesetzmäßigkeit ermöglicht es uns, mit Hilfe obiger Grundgleichung (3) des Toluols aus den gefundenen, infolge von Messungsfehlern jedoch nur ungenauen Schwingungszahlen die wahren Werte der absorbierten Schwingungen zu berechnen. Da jedoch Serie I in obige Gleichung nicht eingeht, so werden auch diese berechneten Werte keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen können; doch dürfte es sich bei dieser Ungenauigkeit nur um kleine Bruchteile einer A.-E. handeln. Es ergibt sich demnach für das Absorptionsspektrum des Toluols folgendes System von Gleichungen:

Serie	II.	$n_p = A + B + C + Dp$	$(p = 0,\ 1,\ 2,\ldots 19)$
„	III.	$n_p = A + 2B + 4C + Dp$	$(p = 0,\ 1\ldots 7)$
„	IV.	$n_p = A + 3B + 9C + Dp$	$(p = 0,\ 1,\ 2\ldots 8)$
„	V.	$n_p = A + 4B + 16C + Dp$	$(p = 0,\ 1\ldots 7)$
„	VI.	$n_p = A + 5B + 25C + Dp$	$(p = 0,\ 1,\ldots 6)$
„	VII.	$n_p = A + 6B + 36C + Dp$	$(p = 0,\ 1\ldots 4)$
„	VIII.	$n_p = A + 7B + 49C + Dp$	$(p = 0,\ 1,\ 2)$
„	IX.	$n_p = A + 8B + 64C + Dp$	$(p = 0,\ 1,\ 2,\ 3)$
„	X.	$n_p = A + 9B + 81C$	
„	XI.	$n_p = A + 10B + 100C$	

Tabelle 5.

II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
3842,1 42	3893,8 95	3941,9 43	3986,4 88	4027,3 27	4064,7 62	4098,5 —	4128,7 32	5155,2 54	4178,2 77
3835,7 36	3887,4 88	3935,5 36	3980,0 82	4020,9 18	4058,3 58	4092,1 92	4122,3 25		
3829,3 29	3881,0 79	3929,1 —	3973,6 74	4014,5 15	4051,9 —	4085,7 84	4115,9 —		
3822,9 24	3874,6 76	3922,7 22	3967,2 65	4008,1 08	4045,5 47		4109,5 10		
3816,5 17	3868,2 68	3916,3 15	3960,8 62	4001,7 —	4039,1 37				
3810,1 11	3861,8 62	3909,9 —	3954,4 54	3995,3 96					
3803,7 02	3855,4 53	3903,5 06	3948,0 —	3989,0 92					
3797,3 95	3849,0 46	3897,1 98	3941,7 43						
3790,9 89		3890,7 91							
3784,5 84									
3778,1 78									
3771,7 72									
3765,4 66									
3759,0 60									
3752,6 55									
3746,2 —									
3739,8 40									
3733,4 33									
3727,0 26									
3720,7 22									

Horizontale Differenzen:

	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
1. Differenz	51,7	48,1	44,5	40,9	37,4	33,8	30,2	26,6	23,0	
2. Differenz		3,6	3,6	3,6	3,5	3,6	3,6	3,6	3,6	

Setzen wir in diese Gleichungen die für n_p gefundenen Werte, soweit sie ermittelt worden sind, ein und berechnen die Konstanten

A, B, C, D nach der Methode der kleinsten Quadrate, so ergeben sich folgende Näherungswerte:

$$A = 3786{,}859$$
$$B = 57{,}047$$
$$C = -1{,}790$$
$$D = -6{,}393305$$

Berechnet man nun mittels der hierdurch gewonnenen Formel

$$n = 3786{,}859 + m \cdot 57{,}047 - m^2 \cdot 1{,}79 - p \cdot 6{,}3933 \quad \begin{pmatrix} m = 1, 2, 3 \ldots 10 \\ p = 0, 1, 2 \ldots \end{pmatrix}$$

die wahren Werte für n, so erhält man vorstehende Tabelle der Schwingungszahlen für die Serien II—XI (Tabelle 5).

Auf diese Weise finden wir auch diejenigen Schwingungszahlen, die bei der Messung — sei es infolge allzu geringer Intensität, sei es infolge Zusammenfallens mit anderen Banden — nicht beobachtet worden sind. In der Tabelle 5 sind die wahren, berechneten Werte und die bei der Messung gefundenen Zahlen (abgekürzt auf ganze Å.-E.) übereinandergesetzt. Wie man sieht, beträgt die Abweichung im allgemeinen nicht mehr als 0—2 Schwingungen, nur bei einigen wenigen, sehr schwachen und kaum meßbaren Bandenköpfen erreicht die Differenz die Zahl 3—4. Aus den berechneten Schwingungszahlen ersieht man ohne weiteres den sehr gesetzmäßigen und äußerst einfachen Bau des Toluolspektrums. Der Vollständigkeit halber sind am Schlusse der Tabelle 1 die gemessenen Mittelwerte und die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werte der Wellenlängen λ sowie der Schwingungszahlen $n = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ zusammengestellt.

Ein sehr anschauliches Bild und eine recht klare Vorstellung von dem Bau des Dampfspektrums gewinnt man durch eine graphische Darstellung des Spektrums, indem man auf der Abszissenachse die berechneten Schwingungszahlen aufträgt und die Ordinatenachse zur Intensitätsachse wählt (siehe Figur.)

Die 11 Serien des Spektrums treten in dieser Figur klar hervor. Der Anfang der Serie I und das Ende der Serie II fallen übereinander; dasselbe gilt für die Serien III u. IV, IV u. V. Offenbar finden derartige Übereinanderlagerungen auch zwischen den übrigen Serien statt; nur sind hier die Endbanden der Serien wegen ihrer geringen Intensität bei der Messung nicht beobachtet worden.

Eigentümlich nehmen sich in der graphischen Darstellung des Toluolspektrums einige sehr stark hervortretenden Banden aus, wie

sie namentlich innerhalb der Serien II u. III. (bei $n = 3797, 3804, 3823, 3849, 3868, 3875, 3923, 4058$) sich geltend machen. Vielleicht ist die auffällig starke Intensität dieser wenigen Banden auf sehr lebhafte Schwingungen ein und desselben oder einiger weniger Atome zurückzuführen, und es wäre ein wesentlicher Schritt zur Erklärung dieser eigentümlichen Erscheinung getan, wenn es gelänge, auch in der Lage dieser anscheinend störenden Banden eine Gesetzmäßigkeit festzustellen.

Desgleichen bleibt noch die eine Frage zu beantworten, weshalb die Serie I, die doch zweifellos mit den übrigen Serien ebenfalls in einem gesetzmäßigen Zusammenhange steht, gleichsam eine besondere Gruppe darstellt, indem sie nicht wie die Gruppe II–XI dem 3. Deslandresschen Gesetze folgend der im übrigen das gesamte Spektrum erschöpfenden obigen Gleichung $n = A + Bm + Cm^2 + Dp$ genügt.

2. Der Toluollösung.

Daß auch im Spektrum der Toluollösungen Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind, erkennt man schon aus der oben angeführten Tatsache, daß das Spektrum der Lösung sich vom Dampfspektrum nur durch eine Verschiebung um 13 bis 15 Å.-E. nach Rot hin unterscheidet. In der Tat bilden auch die Absorptionsbanden der Lösung eine auffallend gesetzmäßig gebaute Serie, indem ihre Schwingungszahlen eine arithmetische Reihe bilden, deren Glieder um die konstante (ebenso beim Dampfspektrum!) Zahl 23 resp. ganzzahlige Multipla von 23 differieren (Tabelle 6

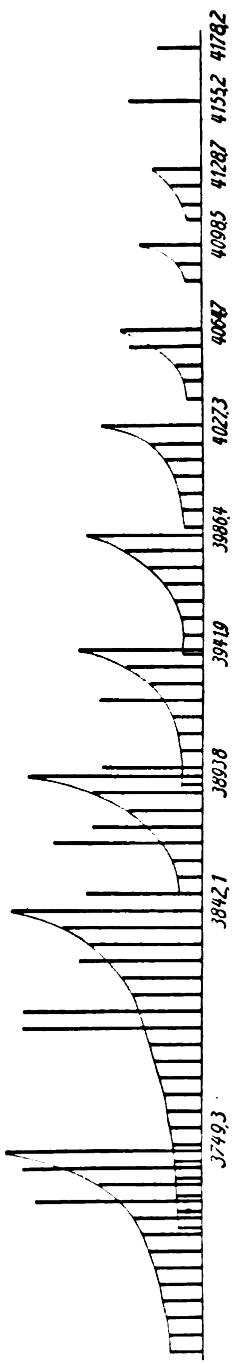


Tabelle 6.

n	Differenz
3731,5	
	23 + 26
3780,9	
	23 + 23
3826,4	
	23
3849,4	
	23
3872,5	
	26
3899,1	
	22
3921,4	
	23
3944,8	
	27
3972,2	
	23 + 23 + 21
4039,1	
	23 + 23 + 23 + 23
4131,4	

Frühere Untersuchungen.

Von früheren Untersuchungen gebe ich die Messungen von Grebe, Pauer und Hartley wieder, die in Tabelle 7 zusammengestellt sind.

Ein Vergleich mit meinen Messungen zeigt, daß die Zahlen Pauers mit meinen genau übereinstimmen; sämtliche von Pauer gefundenen „Linien" treten bei mir wieder auf, sich auszeichnend durch starke Intensität, und zwar genau an derselben Stelle. Daß Pauer nicht mehr Banden gefunden hat, ist wohl auf seine mangelhafte Lichtquelle — er benutzte das wenig kontinuierliche Funkenspektrum des Cadmiums — zurückzuführen.

Auch die weit zahlreichere Banden enthaltenden Messungen Grebes zeigen mit meinen Messungen eine recht erfreuliche Übereinstimmung. Doch scheint bei ihm namentlich in der Gegend von 263 eine Verschiebung um einige A.-E. nach Violett hin vorzuliegen. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß Grebe sein vielleicht nicht ganz normales Spektrum durch Extrapolation mittels vier Normalen gemessen hat, die weit außerhalb des zu messenden Bereiches lagen — es waren dies die 4 Al-Umkehrlinien 3961, 3943, 3092, 3081. — Zudem ist in Betracht zu ziehen, daß Grebe mit einer Dispersion gearbeitet hat, die die meines Spektrographen kaum zur Hälfte erreichte.

Tabelle 7.

Pauer	Cremer	Grebe	Hartley	Pauer	Cremer	G ebe	Hartley
	2724,5	2723		2570	2570	2569	
	19	16			** 67,5		2568
	13	11			65		
	07,5				60	58	
	04,5	03			54	54	53
	2699	2696		50	50		
	92,5	92	2690	40	40,5	40	41—46
	86,5	90	88		39		
	85	85			* 36		
	83,5	83	82	30	29		30—33
2680	80			25	24		27
	78,5	78			22	21	
	76	76			16,5		
	74		73—78		11		
72	* 71,5	70	70—72		07,5	06	
	*** 67	* 65			05		
	63	61			03		
	59,5	58			2494,5	2492	
	55	53			90,5		
	51	50			88,5		
46	47	46			83	81	
42	42,5	41	42—51	75	76,5		
	39	37	37—40		71	71	2471—74
	—	32			* 64,5		
35	** 34,5	* 28	33—35		62	52	
30	** 30	* 25	31		49		
	24	22			44		
	19,5	17			32,5		
15	* 15	14			24	23	
	12		10		20		17—24
	07	06	06—08		07,5	11	
02	*** 02,5	02	04—05			2398	2397—03
00	** 00,5	2599	2599—02		2394		
	2595,5		94—96			76?	75—83
2590	89,5	89	89—91			69?	
85	* 85	84			58?		59
80	* 79,5	77			54?		55
	77,5				41?		49
	72	73	71				42

* hervortretend, ** stark hervortretend, *** sehr stark hervortretend.

Die Übereinstimmung mit den schon mehr abweichenden Messungen Hartleys ist ebenfalls als eine noch auffallend genaue zu bezeichnen, wenn man bedenkt, daß den Messungen Hartleys wegen des als Lichtquelle verwendeten Cadmiumfunkens, der ihm ein sehr mangelhaft kontinuierliches Spektrum lieferte, nicht allzu große Genauigkeit beizulegen ist.

Auch Hartley hat versucht, die von ihm gefundenen Bandenköpfe gesetzmäßig zu ordnen. Doch zeigt die von ihm angeführte

Tabelle namentlich in bezug auf die gegenseitige Lage der von ihm angeführten Serien eine so große Regellosigkeit und Willkür, daß es sich erübrigt, hier näher darauf einzugehen.

Indes ist auch die von mir verwendete Lichtquelle — der Al-Funke unter Wasser — noch keineswegs als ideal zu bezeichnen, da, wie schon bei Beschreibung der Versuchsanordnung erwähnt, der kontinuierliche Grund von umgekehrten Aluminiumlinien unterbrochen wird. Die Ränder dieser in den Bereich des Absorptionsgebietes fallenden Linien sind nach Violett hin gelegen und haben die Wellenlängen 2660,3, 2651,7, 2575,5, 2568,5, 2371,5, 2366. Auch aus diesem Grunde sind bei den in den Bereich dieser Linien fallenden Bandenköpfen größere Ungenauigkeiten keineswegs ausgeschlossen.

Zusammenfassung der Resultate.

Zum Schluß möchte ich die Resultate vorliegender Arbeit kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Das Spektrum des Toluoldampfes ist ein ausgesprochenes Bandenspektrum. Der Absorptionsbereich erstreckt sich von $\lambda = 235-273$ A.-E. Die einzelnen Banden sind unaufgelöst, haben ihre Kante nach Violett und sind nach Rot abschattiert.

2. Die Lage der Bandenköpfe ist völlig unabhängig von Schichtdicke und Temperatur des absorbierenden Dampfes.

3. Bei konstanter Schichtdicke findet mit wachsender Temperatur eine Verbreiterung der Banden nach Rot hin statt; unter gleicher Voraussetzung macht sich im mittleren Teile des Absorptionsgebietes die kontinuierliche Absorption mehr und mehr geltend.

4. Das Spektrum der Toluollösungen ist ebenfalls ein Bandenspektrum mit nach Violett gelagerten Bandenköpfen. Die Lage der Bandenköpfe ist völlig unabhängig von Konzentration und Schichtdicke.

5. Die stärkeren Banden des Dampfspektrums treten im Spektrum der Lösung fast vollzählig wieder auf und zwar mit einer Verschiebung von 13—15 A.-E. nach Rot hin.

6. Die Banden des Lösungsspektrums bilden eine gesetzmäßig gebaute Serie; ihre Schwingungszahlen stellen eine arithmetische Reihe dar, deren aufeinanderfolgende Glieder einen konstanten Abstand haben.

7. Das Spektrum des Toluoldampfes zerfällt in 11 Serien, deren Köpfe bei $n_{oi} = 3749$, 3842, 3894, 3942, 3986, 4027, 4065, 4099, 4129, 4155 und 4178 liegen und die nach Rot hin abschattiert sind.

8. Die Schwingungszahlen der in den einzelnen Serien aufeinanderfolgenden Bandenköpfe haben für sämtliche 11 Serien die konstante Differenz $D = -6{,}393$. Jede Serie hat also die Form:

$$n_{ip} = n_{oi} + Dp \begin{pmatrix} i = 1, 2, 3 \ldots 11 \\ p = 0, 1, 2 \ldots \end{pmatrix}$$

9. Die 11 Serien des Toluolspektrums zerfallen in 2 Gruppen. Die erste Gruppe umfaßt nur die Serie I und ist gegeben durch die Gleichung

a) $$n_{1p} = 3749{,}3 - 6{,}393p \quad (p = 0, 1, 2 \ldots)$$

Die zweite Gruppe umfaßt die Serien II—XI; die Köpfe dieser Serien sind nach dem 3. Deslandresschen Gesetz geordnet und erfüllen die Gleichung:

$$n_{oi} = A + Bm + Cm^2 = 3786{,}859 + m \cdot 57{,}047 - m^2 \cdot 1{,}79 \quad \begin{pmatrix} i = 2, 3 \ldots 11 \\ m = i - 1 \end{pmatrix}$$

Sämtliche Bandenköpfe der zweiten Seriengruppe (II—XI) sind also gegeben durch die Gleichung

b) $$n_{ip} = 3786{,}859 + m \cdot 57{,}047 - m^2 \cdot 1{,}79 - p \cdot 6{,}393 \quad \begin{pmatrix} i = 2, 3 \ldots 11 \\ p = 0, 1, 2 \ldots \\ m = i - 1 \end{pmatrix}$$

Allen meinen verehrten akademischen Lehrern sei an dieser Stelle herzlichst gedankt. Ganz besonderen Dank aber schulde ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. Kayser, der mich zu dieser Arbeit angeregt und ihrer Ausführung sein stets liebenswürdiges und förderndes Interesse entgegengebracht hat.

Auch Herrn Privatdozent Dr. Grebe bin ich für manche schätzenswerte Unterweisungen zu Dank verpflichtet.

Literatur.

1) J. Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten. Wied. Ann. **61.** 363 ff.

2) L. Grebe, Über Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultraviolett. Zeitschr. f. wiss. Phot., **3.** 376 ff. 1905.

3) W. N. Hartley, The Absorption Spectra of the Vapours of Benzene and its Homologues, at Different Temperatures and Pressures, and of Solutions of Benzene. Phil. Trans. A. **208.** 475—528. London 1908.

4) W. Mies, Das Absorptionsspektrum des Paraxylols im Ultravioletten. Diss. Bonn 1909.

5) H. Koch, Absorption des Anilins im Ultravioletten. Diss. Bonn 1911. (Noch nicht veröffentlicht.)

6) L. Grebe, Über die ultraviolette Absorption des Benzols. Zeitschr. f. wiss. Phot., **IX.** H. 4, 130 ff. Leipzig 1910.

7) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.

Wie entsteht das „Weiß“ auf der Autochromplatte?

Von

A. Schuller.

Mit 1 Figur.

(Aus dem photochemischen Laboratorium R. Ruth, Charlottenburg.)

In dieser Zeitschrift[1]) befaßte sich A. Forster mit der Frage „Wie entsteht das „Weiß“ auf Dr. Lumières Autochromplatten“. Der Autor geht von der Tatsache aus, daß die Autochromraster einen rötlichen Stich haben, und doch ist diese Rasterplatte imstande, die Farbe „Weiß“ fast einwandsfrei wiederzugeben. Das heißt mit anderen Worten: die rötliche Autochromplatte nimmt mit weißem Lichte belichtet eine neutralgraue Farbe an.

Er widerlegt zuerst die allgemeine Ansicht, daß diese Erscheinung nur eine subjektive ist, d. h. daß der rötliche Grundton uns nur durch die Kontrastwirkung der anderen Farben als „Weiß“ erscheint. Es muß deshalb eine objektive Veränderung auf der Rasterplatte vor sich gegangen sein, welche er dann durch mikroskopische Untersuchung bestätigt. Forster kommt endlich zu dem Resultate, daß „das „Weiß“ entsteht durch Silbergranulationen, hervorgebracht durch „weiße“ Belichtung und die gebräuchliche Entwicklung. Es wird dadurch gewissermaßen ein neuer Raster erzeugt, welches ein „besseres Weiß“ gibt als die fabrikmäßig hergestellten Raster“.

An diese Publikation anknüpfend, veröffentlichte Dr. Erich Stenger eine interessante und originelle Idee,[2]) wie man den Autochromraster (oder andere Rasterplatten, welche ähnliche Erscheinung zeigen) auf „Weiß“ abstimmen könnte. Er schlägt vor: „Die irgendwelchen Farbstich zeigende Rasterschicht wird fabrikmäßig dünn mit einer wenig empfindlichen panchromatischen Emulsion überzogen, diese dann auf irgendwelchem Wege durch den Raster hindurch mit „weißem“ Licht in einem für die Empfindlichkeit und Schichtdicke der Emulsion normalen Maße belichtet; es folgt die erste Entwicklung, die Bildumkehrung, die zweite Entwicklung, kurzes Fixieren, gutes Wässern und Trocknen. Es resultiert ein gut abgestimmter „weißer“ Raster, welcher als Grundlage der eigentlichen Farbrasterplatte mit hochempfindlicher panchromatischer Emulsion begossen und später in der üblichen Weise zu Farbrasterbildern verarbeitet wird.“

Beide Autoren ließen jedoch die Frage offen: Warum wird die Autochromplatte immer mit rötlicher Nuance hergestellt? Es ist nicht ohne weiteres einzusehen, warum man nicht ebensogut einen neutralgrauen Raster herstellen könnte; man müßte nur zu der gefärbten Stärkemischung — welche auf die klebrige Platte in der bekannten Weise aufgetragen wird — ein wenig grün gefärbte Stärkekörnchen zugeben, um sofort einen neutralgrauen Raster zu bekommen. Auf Grund von Erfahrungen in der Rasterherstellung bin ich zu der Überzeugung gekommen, daß diese Ansicht richtig ist. Ein Raster von einem bestimmten rötlichen Ton ist ebenso schwer herzustellen, wie ein neutralgrauer Raster.

Es scheint also, daß Lumière die Autochromplatten absichtlich rötlich herstellt bzw. — wie ich weiter unten zeigen werde — er ist dazu gezwungen, den Platten eine rötliche Nuance zu geben. Die tiefere Ursache zu erforschen, war Zweck dieser Arbeit.

Bisher war immer die Rede von dem „rötlichen" Autochromraster und auch allgemein galt die Ansicht, daß der Autochromraster einen rötlichen Ton hat. Es ist leicht zu zeigen, daß diese Ansicht keine allgemeine Gültigkeit besitzt; vielmehr hängt die Rasterfarbe davon ab, wie man den Raster beleuchtet bzw. betrachtet.

Wenn man von einer Autochromplatte die Bromsilberschicht abzieht (bzw. mit warmem Wasser abwäscht oder eine Platte unbelichtet fixiert), so finden wir bei genauerem Betrachten sehr merkwürdige Erscheinungen.

Hält man eine solche Rasterplatte ungefähr in normalem Augenabstand gegen einen weißen Gegenstand, z. B. gegen den weißen Himmel, so zeigt die Platte einen deutlichen Rotstich. Bringt man aber die Platte immer näher zum Auge, so verschwindet dieser Rotstich allmählich, und wenn die Platte ganz nahe am Auge ist, so erscheinen uns dadurch die weißen Gegenstände sogar etwas grünlich.

Noch viel auffallender ist die Erscheinung, wenn der Raster mit paralellem Lichte beleuchtet wird. Betrachten wir zu diesem Zwecke die Rasterplatte bei einer künstlichen Lichtquelle, z. B. bei Gasglühlicht, in einer Entfernung von einigen Metern (Rasterplatte vom Auge ca. 1 m entfernt), so wird uns die Plattenmitte (die Verbindungslinie zwischen Auge und Lichtquelle) deutlich grün erscheinen, während die Ränder eine rötliche Nuance zeigen. Drehen wir nun noch die Platte derart, daß sie schief zwischen Auge und

Lichtquelle steht, so wird ein Teil der Platte (je nach dem Neigungswinkel der Platte) intensiv smaragdgrün, während die übrigen Teile eine purpurrote Färbung annehmen.

Diese im ersten Augenblicke höchst merkwürdigen Erscheinungen geben einen Fingerzeig zur Erklärung der oben aufgeworfenen Frage.

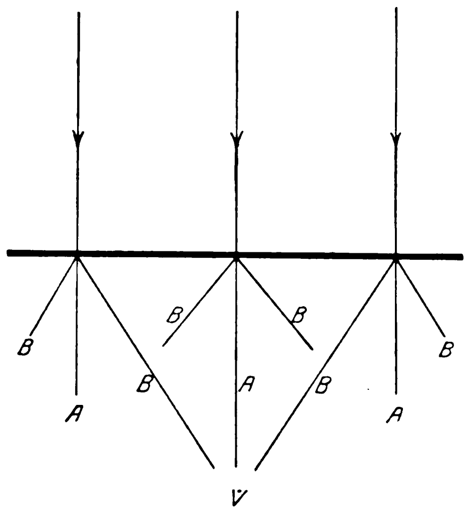
Es ist ohne weiteres klar, daß obige Erscheinungen von der optischen Inhomogenität der Rasterschicht bedingt sind. Die Stärkekörnchen sind eben nicht ganz flach gedrückt, geben also keine planparallele Schicht; das Medium, in dem sie eingebettet liegen (klebrige Harzunterschicht und Deckschicht), hat nicht denselben Brechungsindex wie die Filterelemente; die Rasterschicht zerstreut infolgedessen das durchfallende Licht teilweise, und wirkt wie eine Mattscheibe. Nun besitzen aber die verschieden angefärbten Rasterelemente nicht dasselbe Brechungsvermögen. Die oben angeführte Beobachtung, daß bei der Beleuchtung der Platte mit parallelem Lichte die Plattenmitte grün und die Ränder rot erscheinen, deutet darauf hin, daß das Licht von den roten Rasterelementen mehr zerstreut wird als von den grünen.

Betrachten wir das Licht, welches durch eine Autochromplatte (beleuchtet mit parallelem Lichte) durchgeht (s. Figur). Ein Teil des Lichtes setzt seinen Weg in derselben Richtung fort wie es auf die Platte fiel (bezeichnet mit *A*), während ein anderer Teil zerstreut wird (bezeichnet mit *B*). Angenommen die roten Rasterelemente zerstreuen das Licht mehr als die grünen, so müssen die von der Platte kommenden zerstreuten Lichtstrahlen (*B*) mehr Rot enthalten als die ungebrochenen Strahlen (*A*), bei welchen also die grünen Strahlen überwiegen müssen. Befindet sich das Auge gegenüber der Plattenmitte, so werden die Ränder auf der Platte rötlich und die Mitte grünlich erscheinen; dies entspricht also dem experimentellen Befund. Auch die anderen Erscheinungen lassen sich leicht mit der Annahme erklären, daß die roten Strahlen mehr zerstreut werden, als die grünen; Blau nimmt in dieser Beziehung eine mittlere Stellung ein.

Die durch das verschiedene Zerstreuungsvermögen der grünen und roten Rasterelemente verursachten Erscheinungen müssen aber mehr oder weniger verschwinden, sobald der Raster mit einer Schicht bedeckt wird, welche das Licht mehr oder minder stark zerstreut. Neben dieser starken Zerstreuung kommen eben die Zerstreuungsunterschiede zwischen den roten und grünen Elementen

nicht mehr zur Geltung, und es entsteht eine Mischfarbe zwischen grün und rot, also eine neutralgraue Nuance. Eine solche ziemlich energisch farbenzerstreuende Schicht ist eine entwickelte Bromsilberemulsionsschicht; und tatsächlich verschwinden die oben erwähnten Erscheinungen, sobald der Raster mit einer genügend dicken bzw. genügend lichtzerstreuenden Silber-Gelatineschicht bedeckt ist. Dabei ist es gleichgültig, ob diese Schicht auf der Platte erzeugt wurde oder aber als solche auf sie gebracht wird. Dieser letztere Fall wurde experimentell versucht.

Eine hochempfindliche Trockenplatte (9 × 12) wurde in einem Kopierrahmen belichtet (Lichtquelle: Normal Benzinlampe; Ent-



fernung 1 m; Exposition 2 Minuten), kräftig entwickelt, fixiert und gewaschen. Die Emulsion wurde noch im nassen Zustande vom Glase abgeschabt, in eine Mensur gebracht, bei 40° geschmolzen und mit Wasser (40°) auf 10 ccm aufgefüllt. 5 ccm von dieser Lösung wurde auf einen Autochromraster ausgebreitet. Der Raster, welcher auf einer ausnivellierten Spiegelscheibe lag, wurde so weit nach der einen Seite geneigt, bis ein ziemlich gleichmäßiger Keil — bestehend aus Silber-Gelatinelösung — entstand. Nach dem Erstarren und Trocknen wurde also eine Rasterplatte erhalten, welche mit einer allmählich mehr und mehr lichtzerstreuenden Schicht bedeckt war. Diese Platte zeigte alsdann, daß dieses charakteristische rot-grüne Farbenspiel um so schwächer wurde,

je dicker die Silberschicht war, d. h. je stärker das Licht an dieser Stelle zerstreut wurde.

Mit dieser Platte wurde dann einer der von Forster so geschickt gewählten Versuche wiederholt.

Eine Autochromphotographie wurde mit einer schwarzen Pappscheibe — in welche ein kreisrundes Loch geschlagen wurde — derart bedeckt, daß die Öffnung auf eine rein weiße Stelle kam. Eine ähnliche Pappscheibe wurde auf den oben beschriebenen Raster (mit dem Silber-Gelatinekeil) gelegt und so lange verschoben, bis diese die gleiche Helligkeit besaß, wie jene auf dem „Weiß" des Autochrombildes. Die beiden Öffnungen zeigten hierbei die gleiche Farbennuance, und zwar eine neutralgraue Färbung.

A. Forster gibt in seiner oben erwähnten Abhandlung noch an, daß man nicht immer von einem „weißen Gegenstand" ein „weißes Bild" erhält. Nach meinen Erfahrungen entstehen solche schlechte (rötliche) Weißen, wenn die weißen Stellen zu durchsichtig, zu transparent sind, d. h. wenn auf dieser Stelle die „Silbergranulation" zu gering ist. Dies ist der Fall 1. bei Überexposition, 2. bei Aufnahmen von Objekten mit zu großen Kontrasten.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt auf der Hand, wenn man bedenkt, daß bei geringerer Silbergranulation die Lichtzerstreuung auch eine geringere ist.

Die Resultate dieser Arbeit fasse ich folgendermaßen zusammen: Die Forstersche Anschauung „Durch Kontrastwirkung läßt sich das „Weiß" auf den Autochromphotographien nicht erklären" wurde bestätigt. Diese von Forster beschriebenen Erscheinungen lassen sich zwanglos mit dem verschiedenen Zerstreuungsvermögen der roten, grünen und blauen Rasterelemente erklären; es wurde dabei gefunden, daß die roten Elemente am stärksten, die grünen am schwächsten lichtzerstreuend wirken; Blau nimmt eine Mittelstellung ein. Weiter wurde festgestellt, daß diese Unterschiede im Brechungsvermögen bzw. die dadurch bedingten Erscheinungen praktisch verschwinden, sobald eine genügend stark lichtzerstreuende Schicht mit dem Raster in innige Verbindung kommt.

Endlich könnte man sich noch die Frage stellen, warum zerstreuen die roten Elemente der Autochromplatte das Licht stärker als die grünen? Ist dies ein prinzipieller oder zufalliger Fehler? Ist dies absichtlich gemacht oder nicht? Die Antwort auf diese Frage müssen wir in der Technik der Rasterherstellung suchen.

Die Praxis der Rasterherstellung (ich verstehe darunter nur die unregelmäßigen Staubraster) hat gezeigt, daß die Rasterelemente eine verhältnismäßig ganz kolossale Anfärbung benötigen. Man betrachte nur die Dimensionen eines Rasterelementes bei dem Autochromraster. Die durchschnittliche Breite eines Stärkekörnchens ist 0,012—0,015 mm, die Dicke ungefähr die Hälfte, also ca. 0,006 mm. Diese äußerst dünne Schicht muß eine starke, volle, satte Anfärbung bekommen, welche fast der Grenzfarbe[3]) entspricht. Wir besitzen zwar organische Farbstoffe, welche ein außerordentlich starkes Färbevermögen haben und schon in sehr verdünnten Lösungen intensiv gefärbt aussehen, und doch enthalten die Rasterelemente 30—35 $^0/_0$ manchmal sogar 50 $^0/_0$ (!) an Farbstoff. [Dies ist einer der wichtigsten Gründe, warum die Feinheit (bzw. die Dicke) der Rasterelemente nicht beliebig verringert werden kann.]

Dieser außerordentlich hohe Farbstoffzusatz beeinträchtigt selbstverständlich auch die Eigenschaften des Rastermaterials außerordentlich. Es verändert sich dadurch nicht nur das Lichtbrechungsvermögen, sondern auch die Hygroskopizität (z. B. bei Stärke, Gelatine, Casein), der Schmelzpunkt (Harze, Gelatine), die Löslichkeit (Gelatine) usw. Bei der Rasterherstellung trachtet man also danach, derartige Farbstoffe zu wählen, welche das Rastermaterial in gleicher Weise beeinflussen, oder aber, es wird diese Gleichheit mit anderen Mitteln (Zugabe von farblosen Stoffen von bestimmten Eigenschaften usw.) bewirkt.

Dieses Abstimmen macht manchmal Schwierigkeiten und man wird oft kleine Fehler mit in Kauf nehmen müssen, wie uns der vorliegende Fall bei der Autochromplatte zeigt.

Aus dem Obigen läßt sich also der Schluß ziehen, daß, wenn auch die von Dr. Stenger vorgeschlagene Methode theoretisch vollkommen richtig ist, man doch in der Praxis danach trachten wird 1. das Lichtzerstreuungsvermögen der Filterelemente nach Möglichkeit herabzudrücken, 2. die Lichtzerstreuung der drei Filterelemente untereinander gleichmäßig zu gestalten.

Anscheinend hat Lumière selbst diesen Weg eingeschlagen, da nach meiner Beobachtung die neueren Autochromraster 1. transparenter sind als die alten (sie zerstreuen das Licht weniger), 2. diesen charakteristisch grün-roten Farbenwechsel in geringerem Maße zeigen und dementsprechend auch einen schwächeren Rotstich aufweisen.

Anmerkungen.

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **IX.** H. 9. 291.
2) Photogr. Chronik Nr. **41.** 1911.
3) Siehe: Hübl: Die photographischen Lichtfilter. Verlag Knapp 1910.

(Eingegangen am 1. Dezember 1911.)

Beschaffenheit und Verteilung der Emission im Bogenspektrum verschiedener Metalle.

Von

Heinrich Oellers.

Mit 1 Tafel.

I. Methoden zur Untersuchung der Emissionsverteilung in den Lichtquellen.

Die Beobachtung, daß die Emission in den verschiedenen Teilen der Lichtquellen verschieden ist, reicht in die ersten Zeiten der Spektroskopie zurück, gleichwie auch die Erkenntnis, daß hierbei zwei verschiedene Momente zusammenwirken, nämlich einmal die Verteilung des emittierenden Dampfes und sodann eine Veränderung der Bedingungen der Emission innerhalb der Lichtquelle selbst. Ich nenne hier Miller, Stokes, Swan, Kirchhoff, Bunsen, Angström u. a.[1]) Die Beobachtungen dieser Art sind in gleicher Weise an irdischen wie an kosmischen Lichtquellen angestellt worden, z. B. an Flammen, Funken, an der Sonne, ihren Oberflächenerscheinungen und an Kometen. In älterer Zeit führte man alle diese Verschiedenheiten in der Emission zurück einerseits auf die Veränderung der Menge der leuchtenden Substanz in verschiedenen Teilen der Lichtquelle, andererseits auf den Wechsel der Temperatur, z. B. den Unterschied der Temperatur der Sonnenflecken und der Photosphäre, oder zwischen Hülle und Kern eines Bunsenbrenners.

Bei ihrer Untersuchung über die mehrfachen Spektren der Elemente haben dann Plücker und Hittorf[2]) bekanntlich die Ansicht ausgesprochen, daß die verschiedenen Spektra der Elemente, wie sie sich in verschiedenen Teilen mancher Lichtquellen zeigen (z. B. Kern und Aureole eines Funkens), verschiedenen allotropen Modifikationen der Elemente entsprechen.

Der erste, der eine andere Auslegung der Erscheinungen versuchte, ist Lockyer gewesen. Er faßte die Verschiedenheit der

Emission in verschiedenen Teilen der Lichtquelle als ein Zeichen fortschreitender Dissoziation der Atome auf. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß diese seine Auffassung gewissermaßen die neueren Hypothesen über einen fortschreitenden Zerfall der Elemente, sei es in Atome im chemischen Sinn oder in verschieden geladene Restatome, antizipiert hat. In der einschlägigen Literatur wird dies nur in ungenügender Weise zum Ausdruck gebracht, wenn auch freilich die experimentelle Grundlage bei Lockyer kaum zu so weittragenden Schlüssen berechtigen konnte.

Seitdem hat namentlich unter dem Einflusse der jüngsten Entwicklung der Elektronentheorie die Auffassung an Boden gewonnen, daß der verschiedenen Emission in verschiedenen Teilen einer Lichtquelle wenigstens in sehr vielen Fällen eine Verschiedenheit der Träger der Emission entsprechen müsse, wobei dann die Verschiedenheit der Träger in dem Unterschiede der elektrischen Ladung gesucht wird.

Zu diesem Interesse, das Untersuchungen der bezeichneten Art bieten, kommt noch ein anderes. Es hat sich im Laufe der letzten Jahre immer mehr gezeigt, daß die Zusammensetzung vor allem der Linienspektra eine äußerst variable ist und zugleich von zahlreichen äußeren Bedingungen abhängt. Insbesondere stellte sich heraus, daß man gewisse Linien, die man früher vielfach als Kennzeichen hoher Temperatur angesehen und als solche namentlich in der Astrophysik benutzt hat, unter Umständen auftreten, die die Heranziehung des Temperaturbegriffes zum mindestens als zweifelhaft erscheinen lassen müssen. Es mag genügen, hier auf den Zusammenhang mit dem Verhalten der enhanced lines und der Frage nach der Natur der Sonnenfleckenspektren sowie ferner der Klassifikation der Fixsterne u. a. hinzuweisen.

Zur Untersuchung der Emission der einzelnen Teile bieten sich verschiedene Methoden dar, die wir in derselben Reihenfolge aufführen, in der sie im Laufe der Entwicklung der Spektroskopie benutzt worden sind.

Das nächstliegende Verfahren besteht darin, vor dem Spalt des Apparates, soweit das möglich ist, diejenigen Teile der Lichtquelle zu bringen, die man untersuchen will. Derartig sind die ersten Untersuchungen über Flammen und Geißlerröhren gewesen.

Eine Verfeinerung der Methode besteht darin, daß man die zu prüfende Lichtquelle mittels einer Linse auf den Spalt projiziert und die verschiedenen Teile der Lichtquelle nacheinander untersucht.

Nach dieser Methode sind namentlich die ersten astrophysikalischen Untersuchungen gemacht, bei denen das Fernrohr dazu diente, das Bild der Lichtquelle zu entwerfen. Hierher gehören beispielsweise die ersten Untersuchungen der Sonnenfleckenspektra von Secchi, Lockyer, Huggins u. a. Auch die Arbeit von Beckmann[3]) wäre hier zu nennen.

Eine abermalige Verfeinerung des gleichen Verfahrens ist die Methode der langen und kurzen Linien von Lockyer, die namentlich zum Studium des Bogens diente. Steht der Spalt vertikal, so wird das Bild des Bogens horizontal auf ihn projiziert, und die Linien der Bogenspektren erscheinen verschieden lang, je nach deren Verteilung zwischen dem Kern und den äußeren Hüllen. Außer den Arbeiten von Lockyer selbst mögen hier erwähnt werden die Untersuchungen von de Watteville über Flammenspektra sowie u. a. die Untersuchung von Lewis über die Verteilung der Emission in einer Vakuumröhre. Weiterhin gehören hierher die Arbeiten von Thomas, Baldwin und Foley.[4])

Die Untersuchung der Sonnenprotuberanzen war sodann der Anlaß zur Erfindung verschiedener anderer Verfahren, deren gemeinsamer Teil in der Benutzung der Tatsache besteht, daß jede Spektrallinie ein Bild des Spaltes ist. Stellt man also den Spalt radial zur Sonnenscheibe, benutzt genügende Dispersion und öffnet man den Spalt entsprechend, so erhält man ein Abbild der Protuberanz, die bekanntlich ein aus hellen Linien bestehendes Spektrum aussenden, in jeder dieser Linien. Diese Methode läßt sich dadurch ins Laboratorium übertragen, daß man ein genügend verkleinertes Bild der zu untersuchenden Lichtquelle auf den Spalt entwirft und diesen hinreichend öffnet. Entsprechende Beobachtungen sind namentlich angestellt worden u. a. in den weiter zu besprechenden Arbeiten von Lenard,[5]) Hagenbach und Konen,[6]) Puccianti[7]) und Fabry und Buisson,[8]) sowie Li Fo Ki.[9])

Eine Abart dieser Methode ist hinwiederum die Benutzung der Prismenkamera, bei der man gänzlich ohne Spalt arbeitet. Sie hat wegen ihrer Lichtstärke vor allem in den Fällen Verwendung gefunden, in denen die Gestalt der Lichtquelle an und für sich bereits einigermaßen linienförmig ist. Es sei hier hingewiesen auf die Untersuchungen über das Flashspektrum, über die Spektra verschiedener Kometen und einiger Nebel.

Sodann ist das spektroheliographische Verfahren zu nennen, bei dem durch einen zweiten Spalt ein bestimmter Teil des Spek-

trums isoliert wird, und dann durch gleichzeitige Verschiebung des Bildes auf dem ersten und der Platte hinter dem zweiten Spalte ein monochromatisches Bild der Lichtquelle gewonnen wird. Diese Methode ist, wie bekannt, mit größtem Erfolge zum Studium der Sonnenatmosphäre benutzt worden. Auf irdische Lichtquellen hingegen hat man sie noch nicht in systematischer Weise angewandt. Es ist leicht ersichtlich, daß sich dazu nur solche Lichtquellen eignen würden, deren Form und Beschaffenheit während längerer Zeit als konstant angesehen werden können.

Endlich sei die Methode der absorbierenden Schirme genannt, die unter anderem bei der Untersuchung einiger Nebelflecken, der Helligkeitsverteilung des kontinuierlichen Lichtes über die Sonnenoberfläche sowie bei der Untersuchung der Mondfläche Dienste leistet. Jedoch ist sie zu einer detaillierten Untersuchung von linienreicheren Emissionsspektren nicht verwendbar. Von physikalischen Anwendungen gehören hierher die Arbeiten von Lenard sowie von Fabry und Buisson.

II. Übersicht über die bisherigen Untersuchungen.

Bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen habe ich mich ausschließlich des galvanischen Lichtbogens als Lichtquelle bedient, während durch Herrn B. Reißmann in ähnlicher Weise eine Untersuchung über Glimmentladung im Vakuum in Angriff genommen wurde. Ich gebe deshalb zunächst eine Übersicht über die bisherigen Forschungen, die die Verteilung der Emission im Lichtbogen betreffen. Dabei sind ausschließlich die Arbeiten mit Gleichstrom berücksichtigt, nicht dagegen die mit Wechselstrom, da bei diesem zu den Verschiedenheiten der Pole auch der Einfluß der Phase hinzukommt.

Die älteren Arbeiten von Lockyer, Secchi, Thomas, Baldwin und Foley findet man ausführlich besprochen in Kaysers Handbuch der Spektroskopie[4]) und bei Beckmann.[3]) Alle benutzen den Kohlebogen, in den sie Salze einführen und finden, daß die Verteilung der Linien im Bogen eine verschiedene ist. Im äußeren Rande des Bogens treten nur die langen Linien Lockyers auf; desgleichen gehen nur die langen Linien von Pol zu Pol durch.

Thomas kommt zu dem Schlusse, daß in der Hülle des Bogens Metalldämpfe vom positiven zum negativen Pole strömen, und daß die Intensität ihrer Emission ebenso wie ihre Breite vom positiven zum negativen Pole zunehme.

Miß Balwin glaubt an einen elektrolytischen Vorgang. Sie hält die Auffassung von Lockyer über den Einfluß der Temperatur für unrichtig und findet, daß die Metallinien am negativen Pole verstärkt sind; ferner daß die elektropositiven Elemente wie Kalium, Natrium usw. am negativen Pole stärkere Linien zeigen als die weniger positiven Kupfer, Zink u. a.

Foley meint annehmen zu müssen, daß der Bogen ein elektrolytischer Vorgang sei. Das elektropositive Element strebe nach dem negativen, das elektronegative nach dem positiven Pole.

An diese Untersuchung knüpft unmittelbar an die Arbeit von Beckmann. Sein Ergebnis lautet, daß die Unterschiede, die bei den Bogenspektren zwischen Kern und Hülle auftreten, sich durch die Änderung der Bedingungen für leuchtende Dämpfe von innen nach außen erklären, nämlich abnehmende Temperatur und abnehmende Dichte, da Dämpfe sich einmal durch Diffusion nach außen verbreiten, immer mehr mit Luft mischen, andererseits durch die abnehmende Temperatur Kondensation oder auch Oxydation eintritt. Der Bogen ist nach Beckmann nicht elektrolytisch. In der Längsrichtung, also hauptsächlich in der Nähe der beiden Elektroden auftretende Unterschiede erklären sich durch die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Polen und die dadurch bedingte Konvektion, Destillation und Diffusion.

Dieser Arbeit von Beckmann schließe ich eine Reihe von Untersuchungen an, in denen nachgewiesen wird, daß bei Verkleinerung der Stromstärke, beim Hineinbringen des Bogens in eine Wasserstoffatmosphäre oder auch im Bogen unter Wasser Funkenlinien auftreten, und zwar in der Nähe der Elektroden. Zu nennen wären z. B. die Arbeiten von Hale und Adams,[10]) King,[11]) Duffield,[12]) Fowler.[13]) Hartmann[14]) speziell beobachtet die Magnesiumlinie 4481 im Bogen unter Wasser; Hagenbach[15]) findet im Kupferbogen zwischen Metallstäben an den beiden Ansatzstellen des Bogens an den Elektroden unter Atmosphärendruck sämtliche Funkenlinien des Kupfers. Fabry und Buisson,[8]) die den Eisenbogen eingehender studieren, entdecken, daß derselbe unter gewöhnlichem Luftdrucke in zwei verschiedenen Erscheinungsformen auftreten kann, die sich durch Differenzen der elektrischen Charakteristiken voneinander unterscheiden. Bei der ersten Erscheinungsform werden von je einem leuchtenden Punkte auf den beiden Eisenstäben sämtliche Funkenlinien des Eisens emittiert, während der Bogen eigentliche sie nicht aufweist. In der zweiten Form ver-

schwinden die Funkenlinien am positiven Pole, während sie am negativen bestehen bleiben; dafür erscheint das Bandenspektrum der Luft, dessen zweite Gruppe von einem kleinen Fleck an der Anode ausgesandt wird, der an Stelle des die Funkenlinien emittierenden Punktes der ersten Form getreten ist. — Auch bei Nickel und Kupfer finden Fabry und Buisson die Funkenlinien.

Eine dritte Beobachtungsreihe wird eröffnet durch die okularen Untersuchungen Lenards.[5]) Er wählt hauptsächlich die Alkalimetalle im Kohlebogen, bedient sich der Protuberanzenmethode oder bunter Gläser und findet, daß die Emission der verschiedenen Serien in verschiedenen Teilen des Bogens lokalisiert ist. Nach seiner Auffassung besteht der Bogen aus Hohlflammen, die einander räumlich einhüllen. Den Unterschied der verschiedenen Träger der Emission in den verschiedenen Hohlflammen findet Lenard in der Verschiedenheit der elektrischen Ladung. Über die Tragweite dieser Ergebnisse bestehen Meinungsverschiedenheiten.

Während es z. B. Hagenbach und Konen[6]) gelang, die von Lenard okular gesehenen und eine weitere Anzahl von Linien zu photographieren und zu messen, war es weder ihnen noch anderen Beobachtern, wie z. B. Li Fo Ki und Kayser[9]) möglich, die Angaben über die Hohlflammen zu bestätigen. Allerdings zeigte sich, wie Li Fo Ki ausführt, daß die Bilder des Bogens in den verschiedenen Serien verschiedene Größen zeigten, allein sie besaßen nicht das Aussehen von Hohlflammen, und die Beobachtungen ließen sich ebensogut erklären durch die verschiedene Intensität der einzelnen Linien, da sich durch Steigerung der Expositionszeit die Bilder der Nebenserien ebenso groß machen ließen, wie die der Hauptserie.

Puccianti[7]) hingegen erhält in mehreren Arbeiten Ergebnisse, die denen Lenards analog sind. Er verwendet einen Spektrographen ohne Spalt und Kohleelektroden, die mit Salzen getränkt sind. Wenn die Menge des Salzes gering ist, so bekommt er Bilder verschiedener Größe, die am Rande heller sind als in der Mitte und als Hohlflammen aufgefaßt werden. Die entgegenstehenden Resultate von Li Fo Ki will er Fehlerquellen wie der Wirkung von Lichthöfen auf den photographischen Platten und der Benutzung zu großer Dampfmengen zuschreiben.

Ein ganz neues Moment bringt die Untersuchung von La Rosa,[10]) der zum Schlusse kommt, daß die Anwesenheit von Sauerstoff zur Emission der Metallinien der in der Kohle enthaltenen Verun-

reinigungen notwendig ist; freilich nicht in dem Sinne, daß die Emission den Oxyden zuzuschreiben sei, sondern in komplizierterer Weise. Nach ihm spielen chemische Prozesse (Bildung von Karbiden) beim Verschwinden oder Auftreten der Emissionslinien in verschiedenen Teilen des Bogens die Hauptrolle, insofern nämlich die Emission durch die Anwesenheit oder Abwesenheit des Dampfes der Kohleelektrode bedingt ist. — Im Zusammenhange damit stehen die Beobachtungen Occhialinis, über die Eigenschaften des Bogenspektrums im Momente der Zündung. Er findet, daß im Augenblicke des Entzündens über die ganze Länge des Bogens das Linienspektrum der Verunreinigungen auftritt, dann aber bald aus der Nähe der positiven Elektrode verschwindet.

Endlich ist zu nennen die schon früher mehrfach erwähnte Arbeit von Fabry und Buisson.[8]) Sie benutzen mehrere Methoden zur Untersuchung des Bogens, u. a. auch die Protuberanzenmethode. Den Bogen erzeugen sie zwischen Stäben aus massivem Eisen und finden die beiden oben bereits erklärten Formen des Bogens, die auch in spektroskopischer Hinsicht deutliche Unterschiede aufweisen. Sie beobachten das Verhalten des Eisenbogens sowohl in gewöhnlicher freier Luft, als auch unter mehr oder minder reduziertem Drucke (bis etwa 1 mm). Die einzelnen monochromatischen Bogenbilder bestehen aus zwei von den Elektroden ausgehenden Flammen, deren Gestalt und relative Größe mit der Wellenlänge bedeutend wechselt, und somit in verschiedenen Regionen ganz verschieden ist. — Auch bei einigen anderen Metallen erzielen sie ähnliche Resultate, die jedoch weniger deutlich sind als beim Eisen.

Fassen wir nun zusammen, so dürften die Hauptpunkte, der in den vorstehenden Arbeiten festgestellten Ergebnisse etwa folgende sein:

1. Man muß unterscheiden zwischen dem Bogen aus Metallstäben und dem Bogen zwischen Kohleelektroden, die mit den zu untersuchenden Metallsalzen imprägniert sind. Die meisten Untersuchungen beziehen sich auf die letzteren.

2. Allgemein läßt sich sagen, daß die Emissionsverteilung im Bogen verschieden ist, einmal beim Übergang von der Anode zur Kathode, sodann wenn man Punkte vergleicht, die in transversaler Richtung zum Bogen gelegen sind (von innen nach außen), und endlich, wenn man verschiedene Zeitpunkte der Beobachtung ins Auge faßt (Zündung, Erlöschung des Bogens, Wechselstrom).

3. Wenn nur der Bogen im Gleichgewichtszustande berück-

sichtigt wird, so läßt sich sagen, daß in unmittelbarer Nähe der Elektroden die Emission im allgemeinen eine andere ist als in der Mitte des Bogens, ebenso in den äußeren Hüllen anders als in der Mitte. Brennt der Bogen zwischen Metallstäben, so findet man bei einer Reihe von Metallen und unter gewissen Bedingungen entweder an beiden Elektroden oder nur an der Kathode ein Spektrum, das aus den sogenannten Bogenlinien und, namentlich im Ultraviolett, aus den Funkenlinien zusammengesetzt ist. Die Emission dieser Funkenlinien ist auf kurze punktförmige Ansätze an den Elektroden beschränkt, während die Bogenlinien flammenartige Räume einnehmen, die von beiden Elektroden ausgehen. Geht man von der Achse des Bogens nach außen, so zeigt das Spektrum eine wechselnde Zusammensetzung. Benutzt man wiederum Elektroden aus Metall, so ist das Innere des Bogens am linienreichsten. Zahl und Helligkeit der Linien nimmt nach außen ab. Gleichzeitig verändert sich die Beschaffenheit und Anzahl etwaiger mitauftretender Bandenspektren. In der äußersten Hülle sieht man nur die Linien, die den langen Linien Lockyers entsprechen, außerdem verschiedene Banden.

4. Wesentlich komplizierter werden die Erscheinungen, wenn man imprägnierte Kohlen als Elektroden benutzt. Je nach der Atmosphäre, in der der Bogen brennt, mischt sich alsdann zum Spektrum des Metalles und seiner Verbindungen das Spektrum des umgebenden Gases und seiner Verbindungen mit der Kohle. Unter Umständen treten alsdann die Metallinien ausschließlich oder vorzugsweise am negativen Pole auf, in einzelnen Fällen auch am positiven. In manchen Fällen (Alkalien) nehmen die die betreffenden Linien emittierenden Räume die Gestalt von Hohlflammen an (Lenard, Puccianti), von deren Bedeutung noch weiterhin die Rede sein wird.

5. Über die Erklärung dieser Erscheinungen gehen die Meinungen weit auseinander. Eine Reihe von Autoren vertreten die Ansicht, daß im Bogen eine Art Elektrolyse anzunehmen sei, die das Wandern der Ionen der Metalle und damit ihre Emission erkläre. Andere glauben de Beobachtungen durch die zweifellos im Bogen stattfindenden Vorgänge der wechselnden Konvektion und Diffusion sowie der Verschiedenheit der Temperatur, Stromdichte und Dampfdichte erklären zu können. Eine weitere Deutung ist die von Lenard, der verschiedene Erregungsgrade und verschiedene Zentren der Emission annimmt (nach außen hin abnehmende elektrische

Dissoziation). Wieder andere glauben aus der Theorie der Gasleitung eine Erklärung zu gewinnen, indem sie das Leuchten zurückführen auf die Zusammenstöße der nach den Gesetzen der Gasentladung im Bogen bewegten positiven und negativen Elektronen. Endlich ist eine chemische Deutung der Vorgänge zu nennen, die namentlich auf den Bogen zwischen Kohleelektroden ihre Anwendung findet. Nach ihr finden im Kohlebogen chemische Prozesse statt, die nur in gewissen Teilen das untersuchte Metall in einem Zustande belassen, in dem es sein Linienspektrum zu emittieren imstande ist. Wie man sieht, ist die Komplikation außerordentlich groß, und das um so mehr, als sich die verschiedenen Erklärungsweisen keineswegs gegenseitig ausschließen, und es sogar im hohen Maße als wahrscheinlich bezeichnet werden muß, daß chemische und thermische Vorgänge mit den elektrischen parallel gehen. Ganz besonders trifft dies zu für den Bogen zwischen Kohleelektroden, wobei gerade für ihn die meisten Beobachtungen ausgeführt worden sind.

Im folgenden habe ich mir nun die Aufgabe gestellt, das Beobachtungsmaterial für den bisher wenig untersuchten Fall des Bogens zwischen Metallstäben zu erweitern; einmal, um auf diese Weise neuen Stoff zur Beurteilung der vorstehend besprochenen Kontroverse zu gewinnen, sodann aber auch, um auf diese Weise eine Reihe von Spektren einer Revision zu unterziehen und auf die etwaige Existenz weiterer bisher nicht beobachteter Linien zu prüfen.

III. Vorzüge und Fehlerquellen der Methode der Prismenkamera.

Was nun die Wahl der Methode anlangt, so ist bei meinen Versuchen vorzugsweise die der Prismenkamera zur Anwendung gekommen. Daneben wurden noch Konkavgitteraufnahmen in der Weise hergestellt, daß ähnlich wie bei Beckmann ein sehr vergrößertes Bild des Bogens auf den Spalt eines Rowlandschen Konkavgitters entworfen und die zu prüfende Region des Bogens abgeblendet wurde.

Die Methode der Prismenkamera bietet eine Reihe von Vorzügen und Nachteilen.

Von den Vorzügen besteht der erste darin, daß die Lichtstärke der benutzten Apparate sehr groß ist. Deshalb ist es möglich, mit sehr kurzen Expositionszeiten auszukommen, und man kann sich daher in gewissem Umfange von der Veränderung der Gestalt des

Bogens während der Expositionszeit unabhängig machen. Aus dem gleichen Grunde ist es möglich, auch die Anwesenheit sehr lichtschwacher Linien aus in ihrer Wellenlänge hergestellten Bildern zu erkennen, eventuell das Vorhandensein neuer Linien nachzuweisen. Ein weiterer Vorzug ist, daß man gleichzeitig die Bilder in dem Lichte aller in Frage kommenden Wellenlängen erhält und deshalb mit einem Blicke die Verteilung der Emission in den verschiedenen Teilen des Bogens übersehen kann.

Diesen Vorteilen steht eine Reihe von Nachteilen gegenüber. Zunächst bedarf es bei der Untersuchung linienreicherer Spektra einer sehr erheblichen Dispersion, um die Bilder der einzelnen Linien zu trennen. Eine Untersuchung enger Doppellinien oder nahe zusammenliegender Linien ist kaum möglich. Sodann kommt zu den monochromatischen Bildern der Lichtquelle das kontunierliche Spektrum der beiden Elektroden, das wegen des Mangels eines Spaltes verhältnismäßig lichtstark ist, und ferner die Bilder in dem Lichte etwa auftretender Bandenspektra. Da bei diesen letzten an eine Auflösung nicht zu denken ist, so haben die Bilder im Lichte dieser Banden das Aussehen breiter kontinuierlicher Streifen oder Flecken. Ein weiterer Nachteil ist darin zu suchen, daß es bei einer Prismenkamera im allgemeinen nicht möglich ist, die zu einer vollkommen optischen Abbildung erforderlichen Bedingungen einzuhalten. Damit nämlich die Bilder eine brauchbare Größe erhalten, ist es nötig, ohne Kollimator zu arbeiten. Dies hinwiederum bedingt, daß sowohl beim Prisma als auch beim Gitter ein gewisser Grad von Astigmatismus hervorgerufen und in die Bilder eingeführt wird. Ferner zeigt sich jede Verbreiterung der Linien in einer Verwaschenheit der Konturen des entsprechenden Bildes; und endlich ist es praktisch kaum möglich, mit einer einzigen Aufnahme ein befriedigendes Bild der Verteilung der Emission zu gewinnen, da die Bilder in den hellen Linien bereits solarisiert sind, wenn die in schwachen Linien eben sichtbar zu werden beginnen. Hierher gehört auch die Bemerkung, daß sowohl Expositionszeit wie Entwicklung von Einfluß sind auf die Größe der erhaltenen Bilder, und daß beide in Rechnung gezogen werden müssen, wenn man die Ausbreitung der Spektralemission innerhalb des Bogens für verschiedene Linien vergleichen will.

Trotzdem sind die Nachteile der Methode nicht hinreichend groß, um die Vorteile aufzuwiegen, falls man sich nur der spektroskopischen Kontrolle bedient, wie ich sie durch spektroskopische

Untersuchung einzelner Teile des Bogens direkt ausgeführt habe. Denn die durch die optische Abbildung herbeigeführte Verschlechterung der Bildbeschaffenheit kommt praktisch kaum in Frage gegenüber der Unschärfe, die durch die Bewegungen des Bogens und durch den Wechsel der aus den Elektroden erzeugten Dampfmenge hervorgerufen wird. Bei der Beurteilung der Ausdehnung der verschiedenen Emissionen und der relativen Gestalt der monochromatischen Flammenbilder muß man freilich mit einer gewissen Vorsicht zu Werke gehen, wie es sich bereits aus den erwähnten Versuchen von Li Fo Ki und Puccianti und aus der Natur des photographischen Verfahrens ergibt.

IV. Versuchsanordnung.

Es wurden drei verschiedene optische Anordnungen benutzt. Die erste besteht aus einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 3,5 m Krümmungsradius, das von Prof. Ames an Prof. Konen in Münster geliehen wurde und im Institut der dortigen Universität gebraucht wird. Man bedient sich seiner in Verbindung mit einem Iridiumspalt von Töpfer in der Anordnung, die u. a. von Papenfus[17]) beschrieben worden ist. Die hier benutzten Aufnahmen wurden meist in der dritten und vierten Ordnung hergestellt.

Der zweite Apparat besteht aus einem kleinen Rowlandschen Konkavgitter, das ähnlich wie von Eberhard nach der Abneyschen Methode sehr vollkommen montiert worden ist. Eine Beschreibung dieser Montierung findet sich u. a. bei Finger.[18])

Die dritte Anordnung besteht in einer einfachen Prismenkamera mit der Modifikation, daß an Stelle des meist benutzten Prismas eine Kopie eines Rowlandschen Plangitters von Ives verwandt wurde, die sich durch ungewöhnliche Größe und Güte auszeichnete. Die nutzbare Fläche betrug 34 × 47 mm. Die Definition eines solchen Gitters ist für Zwecke wie der vorliegende mehr als ausreichend. Dabei ist die Dispersion recht groß; die Absorption im Ultraviolett in den Deckgläsern kam gegenüber der Absorption der benutzten abbildenden Linsen nicht in Betracht. Das Gitter war in einer geeigneten Holzfassung unmittelbar vor dem Objektive der photographischen Kamera angebracht. Als Objektiv diente ein symmetrischer Orthostigmat von Steinheil. Seine lineare Öffnung betrug ca. 72 mm, die Brennweite 48 cm. Für die spektrographischen Aufnahmen wurde indessen nur die zweite Hälfte des Objek-

tives benutzt; die Brennweite wurde dadurch natürlich entsprechend vergrößert. Zwischen Gitter und Objektiv befand sich eine Irisblende und ein Momentverschluß. Die Kassette hatte bei dieser Versuchsanordnung vom Objektiv etwa einen Abstand von 130 cm, und ihre Stellung war senkrecht zur Richtung des den Apparat passierenden Strahlenbündels. Vor dem Gitter und der Linse, in schräger Stellung zur Längsrichtung des Apparates, wurde noch ein Schirm aus schwarzem Samt aufgestellt. Dieser diente dazu, die in der Richtung der Linsenachse liegenden Gegenstände abzublenden, um nur das seitlich abgelenkte Licht des Bogens in die Kamera eintreten zu lassen.

Die photographischen Platten wurden von Wratten & Wainwright (Croydon, England) bezogen, und zwar die für alle Lichtarten empfindlichen Marken panchromatic A und B im Format 6×24 cm. Da Gitter und Linse aus Glas bestanden, so war mit dieser Versuchsanordnung eine Untersuchung der ultravioletten Strahlung unmöglich. Deshalb wurde nur ein Teil des Spektrums erster Ordnung aufgenommen, der ungefähr im Bereiche von 7000 bis 3300 A.-E. lag. Die Expositionszeit variierte entsprechend der Helligkeit und Art des jeweiligen Lichtes und der Größe der angewandten Blende. Sie bewegte sich etwa zwischen den Grenzen von 3—20 Sekunden. Da jedoch die Strahlen kleinerer Wellenlänge chemisch wirksamer sind als die von großer, so erschien es notwendig, die angegebene Expositionszeit in den meisten Fällen zu teilen. Eine hinreichend große Glasküvette wurde mit einer Lösung von $K_2Cr_2O_7$ gefüllt, deren Gehalt so gewählt war, daß sie noch den Anfang der grünen Strahlung passieren ließ. Diese Küvette befand sich alsdann während der Hälfte bis zu zwei Drittel der Expositionszeit vor dem Gitter. Außerdem wurden, um den Einfluß der Expositionszeit beurteilen zu können, von den einzelnen Elementen Aufnahmen mit ganz verschiedener Expositionsdauer angefertigt.

Die Entwicklungszeit der Platten belief sich durchweg auf 10—15 Minuten; einzelne Aufnahmen wurden nachher abgeschwächt.

Was die elektrische Anordnung betrifft, so wurde bei Benutzung der Prismenkamera in dem unveränderlichen Abstande von 335 cm vom Plangitter eine Bogenlampe aufgestellt. Die genannte Entfernung genügte, den Flammenbogen noch als Spalt wirken zu lassen. Zur Erzeugung des Bogenlichtes wurde Gleichstrom verwandt. Die bei der Benutzung der Prismenkamera verfügbare

Spannung belief sich auf 110 Volt; bei den Aufnahmen mittels der Konkavgitter wurden mindestens 220 Volt angewandt. Die zu untersuchenden Elemente wurden in Stabform unmittelbar als Elektroden gebraucht; bei Thallium war eine entsprechende Quantität an Eisenelektroden angelötet. Um das Wandern des Bogens während der Expositionszeit möglichst zu beschränken, und somit einigermaßen konstante Ansatzpunkte zu erhalten, wurden die Elektroden scharf zugespitzt. Ihre Dicke betrug etwa 1—1,5 cm. Die Regulierung des Abstandes der Metallstifte geschah durch einen Handregulator; das Entzünden des Bogens durch Kontakt der beiden Elektroden, zuweilen jedoch, wenn ein bestimmter Abstand der Pole wünschenswert erschien, durch Zuhilfenahme eines Stäbchens homogener Kohle oder des betreffenden Elementes selbst. Erst wenn der Bogen stabil war, wurde mit der Aufnahme begonnen.

Die passende Herstellung des Bogenlichtes bereitete einige Schwierigkeiten. Die verhältnismäßig geringe Spannung von 110 Volt bei den Aufnahmen mit der Prismenkamera erlaubte auch nur geringe Längen des Lichtbogens und bedingte andererseits entsprechend höhere Stromstärken. Infolgedessen trat bei den Elementen mit niedrigem Schmelzpunkte schon nach einigen Sekunden ein Schmelzen der Elektrodenspitzen ein und die beiden Elemente Blei und Wismut, deren Bearbeitung anfänglich ebenfalls beabsichtigt war, und von denen eine Anzahl Aufnahmen gemacht wurden, konnten aus diesem Grunde nicht weiter berücksichtigt werden. Bei den leicht oxydierbaren Elementen zeigten sich sodann auch die bekannten durch Bildung der Oxyde hervorgerufenen Störungen.

Die benutzte Stromstärke variierte etwa zwischen 3 und 10 Amp.

Bei der Untersuchung jedes Elementes wurde die obere Elektrode der Lampe einmal zum negativen Pole gemacht und dann auch zum positiven. Dies geschah, um die Verteilung der Emission unabhängig von der Lage der Elektroden bestimmen zu können. Dementsprechend wurden von jedem Elemente zwei Reihen von Aufnahmen angefertigt und die Ergebnisse in je zwei Tabellen zusammengefaßt.

Es war zu erwarten, daß bei der getroffenen Anordnung die Spektra, die mittels der Prismenkamera aufgenommen waren, merklich normal sein würden. Daß dies in Wirklichkeit zutraf, wurde mit Hilfe des Spektrums einer Heliumröhre festgestellt. Die Heliumröhre, betrieben mit einem Funkeninduktorium, wurde exakt an Stelle des Bogens gebracht. Der kapillare Teil lieferte alsdann ein

verhältnismäßig scharfes und vollständiges Heliumspektrum, dessen Ausmessung einen für die vorliegenden Zwecke hinreichend linearen Verlauf der Wellenlängenkurve ergab. So fand ich als Mittelwert des Maßstabes 15,58 Å.-E. auf 1 mm. Ich bemerke noch, daß eine Minute genügte, um eine sehr vollständige Aufnahme des Heliumspektrums zu erhalten, die vom äußersten Rot bis zur Grenze der Durchlässigkeit der Glasapparate reichte (Fig. 1). Durch geradlinige Interpolation zwischen bekannten Linien war es nunmehr leicht, die angenäherte Wellenlänge der monochromatischen Bilder zu bestimmen. Bei der Breite derselben war die Ausmessung der Platte auf der Teilmaschine natürlich zwecklos. Es genügte der Vergleich mit einem Maßstabe, an dem die Zehntelmillimeter noch mit Sicherheit abgeschätzt werden konnten. Bei einzelnen Linien projizierte ich die Platte mit nahezu 16facher Vergrößerung auf eine in Millimeter geteilte Skala. — Die Bestimmung der Wellenlängen an den mit Konkavgittern hergestellten Aufnahmen wurde entweder durch Vergleich mit früher von Prof. Konen ausgemessenen Aufnahmen oder in wenigen Fällen durch Ausmessung mittels einer Meßmaschine gemacht, deren Beschreibung man bei Papenfus findet.

V. Resultate.

Die folgenden Tabellen geben die Beschreibung der photographischen Aufnahmen des Bogenlichtes folgender Elemente: Kupfer, Silber, Magnesium, Calcium, Zink, Cadmium, Aluminium, Thallium und Zinn.

In der ersten Tabelle jedes Elementes ist das Beobachtungsmaterial zusammengestellt, das sich ergibt, wenn die untere der beiden Elektroden zum positiven Pole gemacht wird. Die zweite Tabelle enthält das Material bei umgekehrter Schaltung.

Sämtliche Tabellen sind in verschiedene Kolonnen eingeteilt.

Die erste Kolonne gibt die Serienbezeichnungen im Anschluß an Kaysers Handbuch, Band V. Die zweite Kolonne enthält die Wellenlängen der einzelnen Linien. Die fünfte und siebente kennzeichnet die Intensität der betreffenden Linie im Bogen bzw. im Funken. Für die in Kaysers Handbuch noch nicht publizierten Elemente Thallium, Zinn und Zink wurde die vorliegende Literatur, speziell die Messungen von Kayser und Runge verwertet. Die Wellenlängen der in genannten Werken nicht verzeichneten Linien sind, wie schon bemerkt worden, durch geradlinige Interpolation

zwischen bekannten Grenzen festgestellt. Wenn nun auch, wie sich dies aus der Methode der Untersuchung von selbst ergibt, das Meßverfahren im vorliegenden Falle nur eine verhältnismäßig rohe Annäherung zu bieten imstande ist, so dürfte doch die Fehlergrenze für gewöhnlich 2—3 Å.-E. nicht überschreiten, wie durch mehrfache Proben festgestellt worden ist. Wo eine hinreichende Übereinstimmung zwischen der Messung und der Angabe des Handbuches vorlag, wurde die Wellenlängenzahl diesem entnommen.

Die dritte und vierte Kolonne geben Aufschluß über die Verteilung der Emission an den Polen. Und zwar bedeutet ein + Zeichen die Verstärkung, ein — Zeichen die Schwächung der betreffenden Linien an dem fraglichen Pole. Bei einer Anzahl von Linien ließ sich, wie das auch die Tabellen erkennen lassen, über etwaige Intensitätsunterschiede an den Polen auf Grund der vorliegenden photographischen Aufnahmen entweder nichts oder doch nichts Sicheres entscheiden.

Die sechste Kolonne gibt meine Abschätzungen der Intensität der Linien an Hand der vorliegenden Platten. Nicht immer stimmen diese mit den im Handbuche notierten überein. Dies dürfte sich zum Teile aus der verschiedenen Art der Herstellung und dem Aussehen der photographischen Aufnahmen erklären. Immerhin dürften jedoch einige besonders deutliche Abweichungen zwischen den angegebenen und selbst abgeschätzten Intensitäten nicht ohne Bedeutung sein.

Die achte Kolonne bezeichnet jenes Element, dem eine Linie etwa als Verunreinigung angehört.

Die Reihenfolge der einzelnen Elemente in den Tabellen entspricht ihren spektroskopischen Eigentümlichkeiten.[19])

Kupfer. Der Vergleich der Intensitäten bei verschiedener Orientierung des Bogens zeigt zunächst keine wesentlichen Unterschiede; die relativen Intensitäten sind durchweg die gleichen. Es ist daraus zu schließen, daß die stärkere Erwärmung, die die obere Elektrode infolge der aufsteigenden heißen Gase erfährt, keine Unterschiede bewirkt, die bei der benutzten Methode erkennbar wären.

Das kontinuierliche Spektrum ist in beiden Fällen am negativen Pole verstärkt. In der Gegend 4218 bis etwa 4123 und 3914 bis 3800 zeigen sich jedesmal am positiven Pole Anschwellungen der Intensität des kontinuierlichen Grundes, anscheinend verursacht durch die Nebeneinanderlagerung diffuser Bilder zahlreicher Linien.

Tabelle 1. Kupfer.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am – Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Abschätzungen	eigene Abschätzungen		
Bande	ca. 6170	—	+				
"	" 6074	—	+				
	5894	—	+		2		Na
	51,51	—	+	1	1		
	5782,30	—	+	8	8	8	
	32,53	—	+	1	1	1	
P_1	00,39	—	+	8	6	6	
	5536,06	—	+	4	1	3	
	5463,18	—	+	2	1	0	
	32,30	—	+	2	1	2	
	08,56	—	+	2	2	3	
	5391,89	—	+	4	2	2	
	5292,75	—	+	6	4	0	
	50,78	—	+	2	3	2	
I N I 4	20,25	—	+	6	6	6	
I N I 4	18,45	—	+	10	10	10	
	01,10	—	+	4	3	2	
I N II 4	5153,33	—	+	8	9	8	
	05,75	—	+	8	9	8	
	5076,42	—	+	2	2	1	
	34,48	—	+	1	2	1	
	23	—	+		2		
	14	—	+		2		
	4898,81	—	+		1		
	66,38	—	+	2	3	2	
	43	—	+		1		
	4794,23	—	+	2	4	0	
	67,69	—	+	2	3	1	
	28	—	+		1		
	04,77	—	+	8	8	5	
	4674,98	—	+	6	6	3	
	51,31	—	+	8	8	8	
	4587,19	—	+	10	10	8	
	39,89	—	+	8	8	3	
	31,04	—	+	8	8	2	
	09,60	—	+	4	4	4	
	07,62	—	+	6	6	1	
	4480,59	—	+	8	8	3	
	15,79	—	+	6	6	1	
	4378,40	—	+	8	8	1	
	54,91	—	+	2	2	0	
	36,17	—	+	2	2	0	
	29,00	—	+	2	1	0	
	4275,32	—	+	8	8	10	
	49,21	—	+	4	4	3	
	31,20	—	+	1	1	0	
	18	—	+		1		
	4177,87	—	+	4	5	2	
	23,38	—	+	2	3	1	
	05	—	+		1		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am – Pol	Intensität im Bogen: frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen: eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	4073,28	–	+	2	2	0	
I N I 5	63,50	–	+	1	1	0	
I N I 5	62,94	–	+	10	10	7	
I N II 5	22,83	–	+	10	10	4	
	03,18	–	+	2	1	1	
	3976,12	–	+	1	2	0	
	47,09	–	+	1	1	1	
	33,20	–	+	1	2	0	
	14	+	–		1		
	3899,43	+	–	1	1	2	
	81,80	–	+	1	3	0	
II N I 5	61,88	–	+	2	2	1	
	60,64	–	+	4	4	2	
II N II 5	25,13	–	+	1	2	0	
	00,55	–	+	2	2	1	
	3771,96	–	+	4	1	1	
	59,53	–	+	2	1	1	
	41,32	–	+	2	2	2	
	21,76	–	+	1	1	0	
	12,05	–	+	2	1	0	
	00,63	–	+	4	4	1	
I N I 6	3688,60	–	+	2	2	0	
	84,75	–	+	2	2	1	
	76,97	–	+	2	2	1	
I N II 6	54,60	–	+	2	2	1	
	21,33	–	+	4	1	2	
	10,86	–	+	2	1	1	
	3599,20	–	+	6	4	4	
	80	+	–		1		
	63,99				1		
	45,05	–	+	2	1		
	27,55	–	+	4	3		
	20,07	–	+	2	2		

b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am – Pol	Intensität im Bogen: frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen: eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	5851,51	–	+	1	1		
P_1	5782,30			8	8	8	
	32,53	–	+	1	1	1	
P_1	00,39	–	+	8	5	6	
	5536,06	–	+	4	1	3	
	5432,30	–	+	2	1	2	
	08,56	–	+	2	1	3	
	5391,89	–	+	4	2	2	
	5292,75	–	+	6	4	6	
	50,78	–	+	2	2	2	
I N I 4	20,25			6	6	6	
I N I 4	18,45			10	10	10	
	01,10	–	+	4	2	2	
I N II 4	5153,33			8	8	10	
	05,75			8	8	8	
	5076,42	–	+	2	3	1	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität im Bogen: frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen: eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	5034,48	−	+	1	2	1	
	14	−	+		1		
	03	−	+		1		
	4899	−	+		1		
	66,38	−	+	2	3	2	
	43	−	+		1		
	4794,23	−	+	2	2	0	
	67,69	−	+	2	3	1	
	04,77	−	+	8	8	5	
	4674,98	−	+	6	6	6	
	51,31			8	8	8	
	4587,19	−	+	10	10	8	
	39,89	−	+	8	8	3	
II N I 4	31,04	−	+	8	8	2	
	09,60	−	+	4	4	1	
	07,62	−	+	6	6	1	
II N II 4	4480,59	−	+	8	8	3	
	15,79	−	+	6	6	1	
	4397,42	−	+	1	1	0	
	78,40			8	8	1	
	54,91	−	+	2	2	0	
	36,17	−	+	2	2	0	
	29,00	−	+	2	2	0	
	4275,32			8	8	10	
	59,63	−	+	6	6	1	
	49,21	−	+	4	4	3	
	31,20	−	+	1	2	0	
	18	−	+		1		
	4177,87	−	+	4	6	2	
	23,38	−	+	2	3	0	
	05	−	+		2		
	4073,82			2	2	0	
I N I 5	63,50			1	1	3	
I N I 5	62,94			10	10	0	
I N II 5	22,83			10	10	0	
	03,18	−	+	2	2	1	
	3976,12	−	+	1	2	0	
	47,09	−	+	1	1	0	
	33,20	−	+	1	1	0	
	14	+	−		3		
	3899,43			1	1	2	
	81,80	+ ?	−	1	5	0	
	60,64	+ ?	−	4	6	2	
II N II 5	25,13	−	+	1	4	0	
	00,55	−	+	2	3	1	
	3771,96	−	+	4	2	1	
	59,53	−	+	2	2	1	
	41,32	−	+	4	3	2	
	21,76	−	+	1	1	0	
	12,05	−	+	2	1	0	
	00,63	−	+	4	1	1	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität im Bogen frühere Ab-schätzungen	Intensität im Bogen eigene Ab-schätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	3684,75	−	+	2	6	1	
I N II 6	54,6	−	+	2	4	1	
	21,33	−	+	4	3	2	
	10,86	−	+	2	2	1	
	3599,20	−	+	6	6	4	
	80	−	+		1		
	63	−	+		1		
	45,05	−	+	2	2	1	
	27,55	−	+	4	3	2	
	20,07	−	+	4	2	2	

(Fortsetzung folgt in Heft 12.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

Fr. Dessauer und **B. Wiesner.** Leitfaden des Röntgenverfahrens (336 S. mit 113 Abbildungen und 3 Tafeln);
Ernst Sommer. Röntgen-Kalender (mit vielen Illustrationen und Tafeln);
Ernst Sommer. Physikalische Nachbehandlung von Verletzungen (39 S. mit 7 Abbildungen und 5 Tafeln);
sämtlich bei O. Nemnich, Leipzig.

Die genannten Schriften stellen wertvolle Beiträge zur Röntgen-Literatur dar; während die an dritter Stelle genannte Schrift vornehmlich das Interesse des Chirurgen bzw. physikalischen Therapeuten berührt, sind die beiden anderen Bücher auch in hohem Maße für Röntgen-Schwestern usw. geeignet. K. Schaum.

W. Urban. Kompendium der gerichtlichen Photographie. 202 S. mit 103 Abbildungen und Skizzen. Leipzig 1909. O. Nemnich.

Der als Autorität auf dem Gebiet der gerichtlichen Photographie bekannte Verf. gibt eine sorgfältig bearbeitete Übersicht über die Photographie im Dienste der Polizei und der Sachverständigen, sowie über die Einrichtung photographisch-kriminalistischer Laboratorien u. a.

K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Über Farbenphotographie

und verwandte naturwissenschaftliche Fragen.

Vortrag, gehalten auf der 80. Naturforscherversammlung zu Cöln a. Rh. in der Gesamtsitzung beider Hauptgruppen am 24. September 1908

von

Otto Wiener,

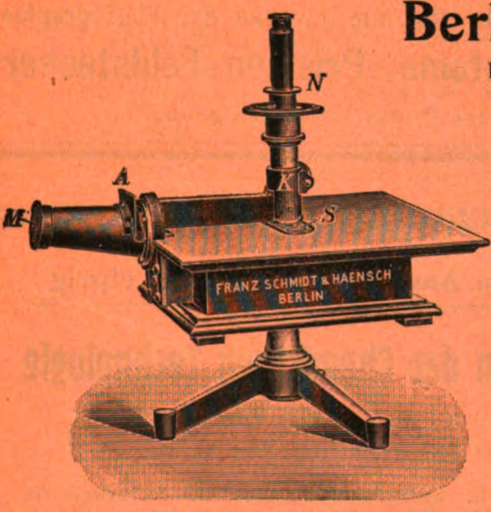
o. Professor an der Universität Leipzig.

8°. 88 Seiten mit Zusätzen, Literaturnachweis und 3 farbigen Tafeln. 1909. M. 2.40.

Franz Schmidt & Haensch

Berlin S. 42,

Prinzessinnenstrafse 16



empfehlen ihre

Spektral-Apparate mit Wellenlängenskale, Spektrographen, Spektralphotometer, Photometer, Vergrößerungs-Apparate, Projektions-Apparate, Kolorimeter, Apparate zur Bestimmung der Schwärzung photographischer Platten (Abbildung nebenstehend), sowie andere wissenschaftliche optische Instrumente.

Preislisten kostenlos.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Theorie der kinematographischen Projektionen.

Von

Dr. Karl Marbe,

o. ö. Professor und Vorstand des Psychologischen Instituts der Universität Würzburg.

80 Seiten mit 33 Figuren. 1910. M. 2.40.

Dieses Büchlein ist aus der Überzeugung hervorgegangen, dafs eine möglichst enge Fühlung zwischen Technik und Wissenschaft im Interesse beider Gebiete gelegen ist. Nachdem sich seit langer Zeit die wissenschaftliche Theorie und Praxis im Gebiete der Mathematik, Medizin und der Naturwissenschaft gegenseitig gefördert haben, macht diese Schrift heute in einer Blütezeit der Technik den Versuch, die Psychologie und die Technik in der Lehre von den kinematographischen Projektionen in Zusammenhang zu bringen. Es wendet sich an alle diejenigen, denen die Technik des Kinematographen am Herzen liegt, und die bei ihren Bemühungen mit der Wissenschaft Fühlung behalten wollen.

Mit einer Beilage von **Franz Deuticke**, Wien

Metzger & Wittig, Leipzig.

X. Band. Ausgegeben im März 1912. Heft 12.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

H. Kayser,

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

K. Schaum,

a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

1912

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.— nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe,** Naunhoferstraße 22.

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band. 1912. Heft 12.

Beschaffenheit und Verteilung der Emission im Bogenspektrum verschiedener Metalle.

Von

Heinrich Oellers.

(Fortsetzung aus Heft 11.)

Durchweg sind die Kupferlinien relativ stärker an den beiden Polen, und hier wiederum stärker am negativen Pole. Zur Beurteilung ihres Verhaltens und ihrer Intensität wurden in den vorstehenden Tabellen eine größere Anzahl von Aufnahmen mit den verschiedensten Expositionszeiten herangezogen. Es sei deshalb noch einiges hinzugefügt über das Aussehen und das Verhalten der einzelnen Bilder. Unter ihnen ist das am negativen Pole das breitere. Es umhüllt vielfach kappenförmig die Elektrode. Bei sehr kurzer Expositionszeit tritt häufiger der Fall ein, daß man nur das eine der beiden Polbilder erhält, meistens das negative. Hierbei spielen auch Zufälligkeiten eine Rolle, die mit der zufälligen Ansatzstelle des Bogens im Augenblick der Aufnahme zusammenhängen. Bei Steigerung der Expositionszeit erscheint auch der die beiden Pole verbindende Teil der Flammenbilder. Er hatte stets eine schlauchförmige, zuweilen tonnenförmige Gestalt und zerfiel beim Kupfer niemals in zwei völlig getrennte Flammen. Der axiale Teil der Bilder war stets heller als der peripherische. Auf einzelnen Bildern kam es vor, daß eine Anzahl von Flammen nur an einem Pole zu sehen war; so die Bilder der Wellenlängen 5536,06; 5432,30; 5408,56; 5391,89; 4898,81 u. a. Der Vergleich mit den übrigen Platten führte mich jedoch zu der Annahme, daß dies in den schon erwähnten Zufälligkeiten des Brennens des Bogens seine Ursache habe, d. h. also, daß bei diesen Aufnahmen die eigentliche Ansatzstelle an einem Pole nicht zur Abbildung gelangte; denn die sonst stets sichtbaren Verstärkungen an dem betreffenden Pole fehlten.

Die Breitenausdehnung der Flammenbilder zeigte sich sehr abhängig von der Expositionszeit, und ein systematischer Unterschied zwischen den einzelnen scheint nicht zu bestehen.

Die okulare Beobachtung des Kupferbogens lieferte Ergebnisse, die sich in einzelnen Punkten von den photographischen Aufnahmen unterscheiden. Doch dürfte sich dies erklären lassen einmal durch den Umstand, daß das Auge bei den bedeutenden auftretenden Kontrasten schwächere Emissionen überhaupt nicht wahrnimmt, sodann dadurch, daß gewisse Unterschiede in der Emission auf den Platten deshalb verloren gehen, weil der Bogen ja niemals absolut ruhig brennt. Okular betrachtet erschienen im Kupferbogenspektrum die roten Linien durchweg nur am negativen Pole; sie waren dort auch scharf zu sehen. Ähnliches gilt für die blauen Linien, die am negativen Pole eine nadelknopfartige Ansatzstelle zu haben schienen. Ein etwas anderes Aussehen boten die gelben und grünen Flammen. Diese Bilder hatten am negativen Pole eine breitere Basis; daran schloß sich eine Lichthülle, und in dieser war in der Nähe des positiven Poles ein dunklerer Raum, der während des Brennens des Bogens auf und niederging. Es handelte sich dabei hauptsächlich um die Linien 5782 und 5708; in etwas geringerem Maße auch um 5218, 5135, 5105.

Fassen wir diese Ergebnisse zusammen, so läßt sich aus den Aufnahmen und Beobachtungen der Schluß ziehen, daß die Flammenbilder im Kupferbogen durchweg eine Intensität besitzen, die von innen nach außen ab und von der Mitte des Bogens nach den Polen zunimmt, stärker jedoch offenbar nach dem negativen Pole.

Silber. Bezüglich der Intensität bei den beiden Stellungen der Elektroden gilt das gleiche wie beim Kupferbogen. Jedoch macht sich im Aussehen der Linien ein gewisser Unterschied geltend, je nach der Art der Schaltung, auf den wir sogleich zurückkommen.

In beiden Fällen ist das kontinuierliche Spektrum am negativen Pole verstärkt und in seinen Konturen schärfer begrenzt. Seine Ausdehnung fällt im ganzen mit der der Ansätze der Flammenbilder zusammen. Einige wenige Bilder ragen über den Bereich des kontinuierlichen Spektrums hinaus und zeigen dabei horizontale Schichtung.

Für die Flammenbilder gilt im allgemeinen das, was bereits beim vorigen Elemente über den Einfluß der Expositionszeit bemerkt wurde. Bei verschiedener Stellung des positiven Poles zeigen

Tabelle 2. Silber.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität im Bogen: frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen: eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	5894	−	+		4		Na (Mittelwert)
	5545,86	−	+	4	2	1	
I N I 4	5465,66			10	10	10	
I N II 4	5209,25	−	+	10	10	10	
	4874,36	−	+	4	4	2	
	4797,00	−	+	2	4	0	
II N I 4	4668,70			8	8	2	
	16,03	−	+	4	5	1	
	4556,13	−	+	4	5	2	
II N II 4	4476,29			6	6	5	
	4396,40	−	+	2	3	1	
	79,45			4	1	0	
	11,28	−	+	4	4	4	
I N I 5	4212,1			8	8	2	
	4055,44			6	6	6	
	3991,9	−	+	1	1	0	
	85,86	−	+		1	5	
II N I 5	81,87	−	+	6	6	2	
	68,34	−	+		1	5	
	61,27	−	+		1	2	
	50,7	−	+		1	1	
	40,3	−	+	1	2	0	
	33,60	−	+		2	5	
	25	−	+		2		
	14,47	−	+	2	2	1	
	07,63	−	+	2	2	2	
	3877,4	+	−		1	1	
	73,5	+	−		1	1	
	64				1		
II N II 5	41,3	−	+	2	4	1	
I N I 6	10,6	−	+	2	6	3	
	3782	−	+		1		
	66,50	−	+	1	1	1	
	57	−	+		2		
	44	−	+		1		
	29	−	+		1		
II N I 6	10,1	−	+	1	3	0	
I N II 6	3681,8	−	+	2	5	1	
	41	−	+		2		
I N I 7	24,0	−	+	1	4	0	
	3588	−	+		2		
	72	−	+		1		
	62	−	+		1		
	47,3	−	+	1	2	1	
	18	−	+		1		
	05,43	−	+	1	1	1	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Abschätzungen	eigene Abschätzungen		
I N I 4	5465,66			10	10	10	
I N II 4	5209,25			10	10	8	
	4874,36	−	+	4	1	2	
	48,33	−	+	4	1	0	
	4797,00	−	+	2	1	0	
II N I 4	4668,70			8	8	2	
	16,03	−	+	4	2	1	
	4556,13	−	+	4	2	2	
II N II 4	4476,29			6	7	5	
	4396,4	−	+	2	2	1	
	79,45	−	+	4	1	0	
	11,28	−	+	4	3	4	
I N I 5	4212,1			8	8	2	
I N II 5	4055,44			6	6	6	
	3991,9	−	+	1	1	0	
II N I 5	81,87			6	6	2	
	68,34	−	+		1	5	
	61,27	−	+		1	2	
	50,7	−	+		1	1	
	40,3	−	+	1	1	0	
	33,60	−	+		2	5	
	25	−	+		2		
	14,47	−	+	2	2	1	
	07,63	−	+	2	2	2	
	3877,4	−	+		1	1	
	73,5	−	+		1	1	
	64	−	+		1		
II N II 5	41,3			2	4	1	
I N I 6	10,6			2	7	3	
	3766,50	−	+	1	1	1	
	57,0	−	+		2		
	44				1		
	24	−	+		1		
II N I 6	3710,1			1	3	0	
	3697	−	+		1		
I N II 6	81,8			2	6	1	
	55	−	+		1		
	41				3		
I N I 7	24,0			1	4	0	
	3588	−	+		2		
	72	−	+		1		
	62	−	+		1		
	47,3	−	+	1	2	1	
	18	−	+		1		
	05,43	−	+	1	1	1	

sich Unterschiede, die schon Puccianti beobachtet hat, wenn er Silbersalz im Bogen verdampfte. Ist nämlich der positive Pol unten, so besitzen die Bilder schlauchförmige Gestalt, die bereits bei Kupfer beschrieben ist, und sind auch in der Nähe der Pole in ähnlicher Weise verstärkt. Befindet sich hingegen der positive Pol oben, so findet in erster Linie bei den Bildern der Serienlinien eine Anhäufung des Dampfes in der Nähe des positiven Poles statt (Fig. 2). Die Bilder erweitern sich nach diesem hin in kegelförmiger Weise. Am negativen Pole sitzen sie mit einem sehr intensiv hellen und scharf begrenzten Fleck, der den Eindruck einer Lichtscheibe macht, auf. Am positiven Pole befindet sich ein diffuser Lichtfleck, dessen Helligkeit allmählich in die des mittleren Teiles des Flammenbildes übergeht. In diesem ist die Helligkeit in der Mitte wiederum am größten. Beispiele von einer deutlichen Trennung in 2 Flammen konnte ich an zahlreichen Aufnahmen nicht beobachten. Dagegen zeigten die Ansatzstellen in verschiedenen Linien verschiedenes Aussehen. Während sie bei einigen Linien die bereits geschilderte breite, scheibenförmige Gestalt besaßen, hatten sie bei anderen die Form eines Büschels.

Bei verschiedener Expositionszeit findet man, ähnlich wie beim Kupfer, daß zunächst die Flecke an den Polen auftreten; dann kommt der die beiden Pole verbindende Teil des Flammenbildes hinzu. Das ganze Bild nimmt mit verlängerter Expositionsdauer zugleich an Ausdehnung zu. Bei gegebener Expositionszeit besitzen die Bilder der verschiedenen Linien verschiedene Ausdehnung.

Ist der positive Pol unten, so beobachtet man gleichzeitig Linien, die schlauchförmige Gestalt, die Gestalt eines Doppelkegels oder die Form einer Tonne haben, während im entgegengesetzten Falle alle Linien durchweg die bereits beschriebene trichterförmige Gestalt zeigen, jedoch verschiedene Größen besitzen. Bei einigen Aufnahmen zeigte sich eine Anzahl von Linien nur an einem Pole, obwohl die verstärkten Stellen bei anderen Linien am zweiten Pole deutlich sichtbar waren.

Die Bilder in den Serienlinien zeigten übereinstimmende Gestalt.

Magnesium. Auch bei diesem Elemente (Tab. 3) zeigt sich, daß die Orientierung des Bogens ohne Einfluß ist; die relative Intensität der Linien zeigt sich durchweg gleich. Auch die Gestalt des Bogens scheint durch die Orientierung nicht wesentlich be-

Tabelle 3. Magnesium.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität im Bogen frühere Ab-schätzungen	Intensität im Bogen eigene Ab-schätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	5894				1		Na(Mittelwert)
	5711,56	—	+	2	2	4	
S. 4	5528,75	—	+	6	6	4	
II N I 3	5183,84	—	+	10	10	10	
II N II 3	72,87	—	+	10	10	9	
II N III 3	67,55	—	+	8	8	8	
Banden	ca. 4956	—	+		3		MgO
S. 5	4703,33	—	+	8	8	3	
	4571,33	—	+	4	4	1	
S. 6	4352,18	—	+	8	8	2	
S. 7	4167,81	—	+	1	8	1	
S. 8	4058,45			2	7	0	
	35	—	+		2		Mn(?) nicht aufgel. Triplet
S. 9	3987,08			2	4	0	
	61,74				1		Al
	44,22				2		Al
	3897				1		
	58				1		
I N I 4	38,44			10	10	10	
I N II 4	32,46			10	10	9	
I N III 4	29,51			10	10	8	
Banden	ca. 3720				7		MgO
	3683,64				3		Pb
	39,72				2		Pb

b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität im Bogen frühere Ab-schätzungen	Intensität im Bogen eigene Ab-schätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	5894				1		Na(Mittelwert
	5711,56	—	+	2	2	4	
S. 4	5528,75	—	+	6	6	4	
II N I 3	5183,84	—	+	10	10	10	
II N II 3	72,87	—	+	10	10	9	
II N III 3	67,55	—	+	8	8	8	
Banden	ca. 4956				1		MgO
S. 5	4703,33	—	+	8	8	3	
	4571,33	—	+	4	4	1	
S. 6	4352,18	—	+	8	8	2	
S. 7	4167,81	—	+	1	8	1	
S. 8	4058,45	—	+	2	7	0	
	35	—	+		2		Mn? (unaufgelöst. Triplet)
S. 9	3987,08	—	+	2	2	0	
	61,74	—	+		1		Al
	44,22	—	+		2		Al
	3897				1		
	58				1		
I N I 4	38,44			10	10	10	
I N II 4	32,46			10	10	9	
I N III 4	29,51			10	10	8	
Banden	ca. 3720				7		MgO
	3683,64	—	+		3		Pb
	39,72	—	+		2		Pb

einflußt zu sein. Beim Magnesium ist das kontinuierliche Licht der beiden Elektroden wohl infolge des sich schnell bildenden Magnesiumoxydes besonders intensiv. Es zeigt in der Gegend der Banden des Magnesiumoxydes eine Verstärkung. Im allgemeinen scheint es am negativen Pole stärker zu sein als am positiven. Es erstreckt sich durchweg über die Breite der Ansätze der Linienbilder.

Die Gestalt der Flammenbilder hängt sehr von der zufälligen Art des Brennens ab. Unter einer großen Anzahl von Aufnahmen befanden sich z. B. solche, bei denen der Bogen während der Expositionszeit von zwei verschiedenen Stellen aus gebrannt hatte. Bei anderen war das Bild des Bogens sehr stark gekrümmt, so daß es infolge der Verstärkung an den Polen aus zwei in der Mitte zusammenstoßenden Flammen zu bestehen schien. Bei anderen hat der Bogen während der Belichtung der Platte eine rotierende Bewegung ausgeführt; die Bilder sind abgeplattet tonnenförmig und in der Peripherie bedeutend verstärkt. Wieder andere Bilder zeigen eine eigentümliche Verstärkung in der Mitte der Flammenbilder, die den Eindruck macht, als ob sie durch das Zusammentreffen von zwei Gasströmen verursacht sei. In den meisten Fällen endlich besitzen die Flammenbilder die gewöhnliche schlauchförmige Gestalt. Sie sitzen dann an beiden Polen mit einem scheibenförmigen Fleck, der stärker am negativen, ausgedehnten und diffuser am positiven Pole ist.

Wiederum nimmt die Helligkeit der Bilder von der Mitte nach der Peripherie hin ab, nach beiden Polen hin zu. Eine Ausnahme macht hier das Bild der Magnesiumoxydbanden, das in der Mitte am hellsten ist.

Innerhalb der Serien zeigen die Bilder das gleiche Verhalten; die Flammenbilder der isolierten Serie fallen geradezu durch eine Übereinstimmung in ihrer Gestalt auf, die an den Elektroden mit breiter Basis ansetzt (Fig. 3).

Auch die Größe der Bilder ist verschieden, hängt übrigens in hohem Maße von der Expositionszeit ab.

Bemerkenswert ist auch das Fehlen jeglicher Spur der Linie 4481. Dies steht in Übereinstimmung mit den Angaben von Barnes im Hinblick auf die von mir benutzte Stromstärke. Andererseits dürfte jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sein, daß eine sehr schwache, punktförmige Ansatzstelle im kontinuierlichen Spektrum der Elektroden verloren ging.

Tabelle 4. Calcium.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Intensität im Bogen frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	6970		1		
	6722		4		
	6576		1		
	6499,85	4	4	8	
	62,75	6	6	10	
	49,99	4	4	8	
	6439,36	10	10	10	
Banden	6360				
"	6248				
II N I 3	6162,46	10	10	10	
II N II 3	22,46	10	10	10	
II N III 3	02,99	10	10	8	
Banden	ca. 6053				
	5978				
	5894		5		Na
	57,77	7	10	8	
Banden	ca. 5732		3		
	5594,64	10	10	6	
	13,07	8	8	2	
	5349,66	10	6	5	
Auf der Platte nicht getrennt	5270,45	10	10	5	
	65,79	8	8	5	
	64,46	6	6	3	
	62,48	6	6	3	
	61,93	6	6	3	
	60,58	4	4	0	
	5189,05	6	7	2	
	5041,93	8	6	1	
	4878,43	10	9	4	
	33,85	1	2	0	
	4730		1		
	4685,40	4	4	0	
	07,5	4	4	0	
T 4	4586,12	10	10	10	
	81,66	8	8	8	
	78,82	8	8	5	
	27,17	6	5	2	
I N I 4	4466,81	4	4	3	Auf der Platte nicht getrennt
	56,08	8	8	7	
	54,97	10	10	7	
I N II 4	35,86	8	8	6	Ebenfalls nicht getrennt
	35,13	10	10	6	
I N III 4	25,61	10	10	8	
	4355,41	6	5	3	
	18,8	8	8	8	
	07,91	8	8	5	
	02,68	10	10	9	
	4299,14	6	6	8	
	89,51	8	8	8	
	83,16	8	8	8	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Serie	Wellenlänge	Intensität			Fremde Elemente
		im Bogen		im Funken	
		frühere Abschätzungen	eigene Abschätzungen		
	4240,58	4	4	2	
	26,91	10	10	8	
T 5 {	4098,82	4	4	2	
	95,25	2	2	2	
	93,23	2	2	1	
	81		2		
	34		1		
II N I 4	3973,89	6	6	2	
P_1 H	68,63	10	10	10	
II N II 4	57,23	6	6	4	
II N III 4	49,09	4	4	3	
P_1 K	33,38	10	10	10	
	3877		1		
	35		4		
P_2	3737,08	4	4	10	
P_2	06,18	4	4	10	
I N I 5	3644,45	10	10	8	
I N II 5	30,82	8	8	6	
I N III 5	24,15	8	8	5	

b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellenlänge	frühere Abschätzungen	eigene Abschätzungen	im Funken	Fremde Elemente
	6798		1		
	22		1		
	6677		1		
	6573,09		1		
	6499,85	4	4	8	
	62,75	6	6	10	
	6449,99	4	4	8	
	39,36	10	10	10	
	6361,2	4	4		
	44,0	4	3		
	18,0	2	2		
Banden	6248				
II N I 3	6162,46	10	10	10	
II N II 3	22,46	10	10	10	
II N III 3	02,99	10	9	8	
Banden	6053				
„	5978				
	5894		6		Na
	57,77	7	7	8	
Banden	ca. 5732		2		
	5594,64	10	10	6	
	13,07	8	7	2	
	5349,66	10	5	5	
	5270,45	10	10	5	
	65,79	8	8	5	
	64,46	6	6	3	
	62,48	6	6	3	
	61,93	6	6	3	
	60,58	4	4	0	
	5189,05	6	7	2	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Serie	Wellenlänge	Intensität im Bogen frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	5041,93	8	6	1	
	4878,43	10	9	4	
	33,85	1	1	0	
	4730		2		
	4685,40	4	4	0	
	07,5	4	4	0	
T 4	4586,12	10	10	10	
	81,66	8	8	8	
	78,82	8	8	5	
	27,17	6	7	2	
I N I 4	4456,81	4	4	3	
	56,08	8	8	7	
	54,97	10	10	7	
I N II 4	4435,86	8	8	6	
	35,13	10	10	6	
I N III 4	25,61	10	10	8	
	4355,41	6	6	3	
	18,8	8	8	8	
	07,91	8	8	5	
	02,68	10	10	9	
	4299,14	6	6	8	
	89,51	8	8	8	
	83,16	8	8	8	
	40,58	4	4	2	
	26,91	10	10	8	
T 5	4098,42	4	4	2	
	95,25	2	2	2	
	93,23	2	2	1	
	81		4		
	34		4		
II N I 4	3973,89	6	6	2	
P_1H	68,63	10	10	10	
II N II 4	57,23	6	6	4	
II N III 4	49,09	4	4	3	
P_1K	33,38	10	10	10	
	3877		4		
	35		6		
T 7	3754,2		2	0	
P_2	37,08	4	4	10	
P_2	06,18	4	4	10	
T 8	3678,5		1		
I N I 5	44,45	10	10	8	
I N II 5	30,82	8	8	6	
I N III 5	24,15	8	8	5	
II N I 5	3487,76	6	6	2	
II N II 5	74,98	4	4	2	

Calcium. In den beiden vorstehenden Tabellen über das Calcium fehlen zunächst die beiden Kolonnen, die über etwaige Unterschiede der Emission an den Polen Aufschluß geben; dieser

Punkt soll in den nachstehenden Bemerkungen zweckmäßiger und auch vollständiger erörtert werden.

Wie in den früheren Fällen, so zeigt sich auch hier, daß die Vertauschung der Pole die relativen Intensitäten innerhalb der Linien im allgemeinen nicht ändert; d. h. also, daß die stärkere Erhitzung der oberen Elektrode ohne bemerkbaren Einfluß ist.

Das kontinuierliche Spektrum ist auf allen Aufnahmen deutlich am positiven Pole verstärkt, unabhängig von der Lage der Elektroden.

Hinsichtlich der Emission der einzelnen Linien zeigt sich, daß der positive Pol bevorzugt ist. Auf allen Aufnahmen und bei den verschiedensten Expositionszeiten stellt sich heraus, daß die Calciumlinien im allgemeinen am positiven Pole verstärkt sind. Bei vielen Aufnahmen erscheinen sie sogar ausschließlich dort. Dies gilt sowohl, wenn der positive Pol oben, als wenn er unten ist. War das letztere der Fall, so erreichten eine Anzahl von Linien, z. B. 6576, 6360, 5858, 5042 auf manchen Aufnahmen überhaupt nicht den negativen Pol. Befand sich der positive Pol oben, so waren es hauptsächlich die Nichtserienlinien, die am positiven Pol lokalisiert erschienen. Auf einer Aufnahme, die dies besonders deutlich zeigte (Fig. 4), galt dies z. B. für die Linien:

6499,83	5857,77	4833,85
6449,99	5349,66	4730
6439,36	5270,48 bis	4685,40
6361,2	5260,58	4527,17
6344	5189,05	4355,41
6318	5041,93	4034
5894	4878,43	

Die Serienlinien zeigten im allgemeinen eine gleichförmigere Verteilung über den Bogen. Doch überwogen sie durchweg ebenfalls am positiven Pole. Dies trifft z. B., falls der positive Pol sich unten befand, zu für folgende Banden und Serienlinien:

6248	4098,42 bis	3487,76
6053	4093,23	3474,98
5978	3754,2	
5894 (Na)	3678,5	

Bei längerer Expositionszeit nähert sich das Bild immer mehr dem negativen Pole, doch fehlt alsdann die flächenförmige Verstärkung an diesem Pole, mit der die Linien am positiven aufsitzen.

Auch bei mäßiger Expositionszeit erreichten, falls die positive Elektrode unten war, den negativen Pol mit deutlicher Verstärkung am positiven die Linien:

6162,46	4581,66	4226,91
6122,46	4574,82	3877
6102,99	4456,81 bis	3835
5594,64	4425,61	3644,45 bis
5513,07	4318,8 bis	3624,15
4607,5	4283,16	
4586,12	4240,58	

Im Gegensatz zu den genannten machen einzelne Linien eine Ausnahme auffälliger Art dadurch, daß sie am negativen Pole verstärkt sind und meistens an diesem mit einem hellen Flecke aufsitzen, der auf den Photographien als intensiv schwarz gefärbte Scheibe oder als Punkt erscheint. Zwischen den Polen, im eigentlichen Bogen, ist die Emission dieser Linien geringer. Dies trifft zu bei den Linien der P-Serie, vor allem bei 3706,81 und 3737,0, ferner bei den Linien H und K (3969 und 3933), die auf den Photographien jedoch etwas durch die Bilder der schwächeren Linien 3973—3969 und 3957—3934 überdeckt werden.

Die Größe und Gestalt der Flammenbilder wechselt auf den Platten stark mit der Expositionszeit und ist außerdem von Zufalligkeiten abhängig, da ähnlich wie beim Magnesium der Calciumbogen häufig explosionsartig brennt. So erhielt ich Aufnahmen, bei denen die Mehrzahl der Linien deutlich tonnenförmige Hohlflammen waren, in der Mitte (auf dem Negative) heller als am Rande. Eine genauere Prüfung jener Aufnahme führt dann zum Nachweise einer Reihe von Linien, speziell der am negativen Pole verstärkten und schwächeren Linien, die mit mehreren Ansatzpunkten an einem Pole aufsitzen. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß bei solchen Aufnahmen entweder der Bogen während der Expositionszeit mehrfach brannte oder im Laufe der Belichtungszeit von verschiedenen Stellen der Elektrode ausging oder rotierte. Welche von diesen Möglichkeiten wirklich zutraf, läßt sich an der Hand der Photographie natürlich nicht entscheiden. Bei okularer Beobachtung verlaufen diese Vorgänge ebenfalls so schnell, daß sie im einzelnen nicht festgestellt werden können.

Die Größe der Flammenbilder variiert gleichfalls außerordentlich. Während einzelne Linien nur als Punkte oder diffuse Flecke an

den Elektroden aufsitzen, mit breiterer Basis an der positiven Elektrode und elliptisch-konischer Form, erstrecken sich andere in tonnenförmiger Gestalt bis zum negativen Pole, wobei sie ihn erreichen oder auch nicht so weit gelangen. Die Intensität in diesen Bildern fällt alsdann vom positiven zum negativen Pole verschieden schnell ab. In einzelnen Fällen glaubt man einen dunklen Kern und eine weniger geschwärzte Hülle zu unterscheiden. Im allgemeinen nimmt jedoch die Intensität einerseits von der Achse des Bogens zur Peripherie, andererseits vom positiven Pole zum negativen ab. Mit steigender Expositionszeit vergrößern sich allmählich die Bilder, doch bleiben immerhin Unterschiede in der Größe bestehen. Stärkere Linien haben meist auch größere Bilder; doch hat diese Regel Ausnahmen. Eine Beziehung der Flammenbilder der verschiedenen Serien zueinander konnte ich nicht feststellen.

An den Polen selbst zeigen sich manchmal Besonderheiten. So kommt es vor, daß am positiven Pole die Flammenbilder die Gestalt eines Büschels haben, der in seinen peripherischen Teilen zurückgebogen ist.

Verschieden von dem allgemeinen Aussehen der Calciumlinien ist das Aussehen der P-Serie. Charakteristisch sind hier die beiden Linien 3707 und 3737. Ihre Bilder sind schlauchartig schmal und sitzen mit breiterer und verstärkter Basis an beiden Polen, vorzugsweise am negativen Pole auf. Der Querdurchmesser dieser Bilder ist bedeutend kleiner als die der anderen Linien.

Endlich sei noch besonders der Linien H und K sowie der Flammenlinie 4227 gedacht, die sich bekanntlich in mehrfacher Beziehung entgegengesetzt verhalten und in der Astrophysik eine so bedeutende Rolle spielen. Die Linie 4227 liefert das ausgedehnteste und breiteste Bild. Ihre Flamme reicht am weitesten am oberen Pole hinauf. Die Gestalt derselben entspricht der äußeren Gestalt des Bogens. Verstärkt am positiven Pole, ist sie ziemlich scharf begrenzt und verbindet in elliptischer Gestalt die beiden Elektroden. Auf einigen Aufnahmen hat man den Eindruck, als ob die Mitte der Flammen im Negativ ein wenig heller wäre als am Rande, bei anderen Aufnahmen ist jedoch zweifellos das Gegenteil der Fall.

Die beiden Linien H und K sind schmaler; verstärkt an beiden Elektroden, zumal, wie schon bemerkt, an der negativen, reichen sie weniger weit in die peripheren Teile des Bogens. Ihre Bilder sind zwar den Bildern der Linien 3707 und 3737 ähnlich, aber nicht kongruent.

Tabelle 5. Zink.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität im Bogen: frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen: eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	6362,58	+	−	20	20	10	(Angabe der Länge nach Paschen)
	6179	−	+		1		
	5894,53	−	+	10	2	8	
	05	−	+		1		
Serienbezeichnung und Wellenlänge nach Paschen: H 5	5777,24	+	−	6	2		
	75,65	+	−	8	2		
	72,22	+	−	10	2		
H 6	5311,04	+	−	4	1		
	10,31	+	−	6	1		
	08,71	+	−	8	1		
	5219	+	−		1		
	5182,20	+	−	8	4		
	52	+	−		1		
	09				1		
	5086,06	+	−		2		Cd
II N I 3	4810,71			10	10	10	
II N II 3	4722,26			10	10	10	
II N III 3	4680,38			10	10	10	
	30,06			8	8	2	
	4574				1		
	25				1		
	4496				1		
	4298,54	+	−	3	3		
	93,02			3	3		
	26,91				1		Ca
	4151				1		
	19	+	−		2		
	4058,02	+	−	8	6	8	
	02				1		
	3968,63	−	+		2		Ca
	33,83	−	+		1		Ca
	3884				3		Cyan (?)
	54				4		Pb
	07				1		
	3778				1		
	40,12	+	−	5	2		
	3683,63	+	−	8	3		
	56				1		
	37	+	−		2		
	3617				2		
	08	+	−		2		
	03	+	−		1		
	3595				1		
	80				1		
	72,90			3	1		
	66				2		
	24				2		
	15				2		
	3493				1		
	69				1		

b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Abschätzungen	eigene Abschätzungen		
	6362,58			20	20	10	
	6179	−	+		1		
	5894,53	−	+	10	2	8	
	05	−	+		1		
H 5	5777,24	+	−	6	2		
	75,65	+	−	8	2		
	72,22	+	−	10	2		
H 6	5311,04	+	−	4	1		
	10,31	+	−	6	1		
	08,71	+	−	8	1		
	5219				1		
	5182,20			8	4		
	52				1		
	09				1		
	5086,06	+	−		2		Cd
II N I 3	4810,71			10	10	10	
II N II 3	4722,26			10	10	10	
II N III 3	4680,38			8	10	10	
	30,06			8	8	2	
	4574	−	+		1		
	27				1		
	4496				1		
	4298,54			3	3		
	93,02			3	3		
	15				1		
	4197				1		
	51				1		
	19				2		
	4058,02	+	−	8	6		
	26				1		
	3996				1		
	68,63				3		Ca
	33,83				1		Ca
	3884				2		Cyan (?)
	54				4		Pb
	16				1		
	04				1		
	3778				1		
	40	+	−		2		
	3683	+	−		2		
	37	+	−		2		
	17	−	+		2		
	08	−	+		2		
	3595	−	+		1		
	80	−	+		1		
	69	−	+		1		
	66	−	+		2		
	24	−	+		2		
	14	−	+		2		
	3491	−	+		1		
	74	−	+		1		
	58				1		

Zink. Zu den Zinktabellen ist zu bemerken, daß auch hier die Orientierung der beiden Elektroden gegeneinander ohne Einfluß auf die relativen Intensitäten der Linien ist.

Das kontinuierliche Spektrum ist in allen Fällen am negativen Pole verstärkt.

Auf allen Aufnahmen zeigt sich die Mehrzahl der Linien an beiden Polen verstärkt derartig, daß die Flammenbilder mit einem stärker geschwärzten Flecke an den Polen ansitzen, ähnlich wie das bei den meisten Linien, z. B. des Kupfers oder bei der P-Serie des Calciums der Fall ist. Ob dabei ein Pol bevorzugt ist, läßt sich an Hand unserer Photographien für die Hauptlinien nicht mit Sicherheit entscheiden. Die wenigen Ausnahmen betreffen entweder Verunreinigungen, wie die Calciumlinien H und K, die in der Regel am negativen Pole verstärkt sind oder schwache Linien zweifelhaften Ursprunges im Ultraviolett, außerdem eine Funkenlinie im weniger brechbaren Teile des Spektrums. Im ganzen wird man sagen können, daß die Zinklinien am positiven Pole schwach verstärkt sind.

Die Gestalt der Linien wechselt sowohl mit der Expositionszeit und Aufnahme wie auch mit der Position im Spektrum. Im weniger brechbaren Teile sitzen die Linien mit breiter, scheibenförmiger, bedeutend verstärkter Basis an den beiden Polen an. Ihr Flammenbild verbindet in schlauchförmiger Gestalt die beiden Pole. Geht man nach dem violetten Ende hin, so werden die Ansatzstellen schmaler, zuletzt punktförmig; die Flammenbilder gehen in pinselförmiger Gestalt von den Elektroden aus und erweitern sich manchmal trichterförmig nach der entgegengesetzten Elektrode hin. Auf einzelnen Bildern, namentlich bei kurzer Expositionszeit haben die Flammenbilder das Aussehen zweier getrennter Flammen, die mit von den Polen abnehmender Intensität in der Mitte zusammenstoßen. Bei längerer Expositionszeit und bei stärkeren Linien fehlt jedoch dieses Aussehen. Im allgemeinen nimmt die Intensität von der Achse des Bogens nach der Peripherie und von den Polen nach der Mitte hin ab. Die Bilder zeigen in ihrer Größe keine deutlich erkennbaren Beziehungen. Im allgemeinen besitzen die Bilder der stärkeren Linien auch die größere Ausdehnung, jedoch bestehen sowohl im Detailaussehen als auch in der Definition der Flammenbilder Unterschiede.

Ist der positive Pol oben, so zeigen namentlich im ultravioletten Teile die Flammenbilder eine Ähnlichkeit mit jenen, wie sie früher

für den gleichen Fall beim Silber beschrieben und von Puccianti aufgenommen sind (Fig. 5).

Bemerkt sei außerdem, daß ich einige Linien im Bogen gefunden habe, die bislang nur von Paschen in der Quarzlampe entdeckt und im Luftbogen wohl noch nicht gesehen worden sind.

Tabelle 6. Cadmium.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität im Bogen frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	6933 [= 3466 II O.]	+	−		1		
	6822				1		
	6438,71	+	−	20	20	10	
	6325,404	+	−	15	1	0	
	6158				1		
H II 5	11,729			6	1		
	5378,42	+	−	6	6	10	
	5154,85	+	−	6	1	1	
II N I 3	5086,06	+	−	10	10	10	
II N II 3	4800,09			10	10	10	
II N III 3	4678,37			10	10	10	
H III 2	62,69	+	−	8	8	3	
	4509,6	+	−		6		
	4413,23	+	−	6	6	2	
	4377	+	−		2		
	4306,98	+	−	4	4	0	
	4098	+	−		5		
	58,00				10		Pb
	19,80				1		Pb
	3981,92	+	−	2	2	0	
	03				1		
	3879				1		
	52	−	+		3		
	03	−	+		1		
	3770	+	−		9		
	44				2		
	33				2		
	3683,64				3		Pb
	49,74			2	2	0	
I N I 4	14,58	+	−	4	4	2	
,,	13,04	+	−	8	8	8	
,,	10,66	+	−	10	10	10	
	3588				1		
	77				1		
	41	+	−		2		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität im Bogen frühere Ab-schätzungen	Intensität im Bogen eigene Ab-schätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	30	+	−		4		
	10	+	−		1		
	00	−	+		1		
	3476,8	+	−	8	8	10	

b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität im Bogen frühere Ab-schätzungen	Intensität im Bogen eigene Ab-schätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	6933 [=3466IIO.]	+	−		2		
	6438,71	+	−	20	20	10	
	6325,40	+	−	15	1	0	
	5378,42			6	6	10	
	5154,85	+	−	10	10	1	
II N I 3	5086,06	+	−	10	10	10	
II N II 3	4800,09	+ ?	−	10	10	10	
II N III 3	4678,37	+	? −	10	10	10	
	4509				5		
	4413,23	+	−	6	5	2	
	4377				1		
	06,98	+	−	4	4	0	
	4144	+	−		1		
	4098	+	−		5		
	58,00	−	+		10		Pb
	19,80	−	+		1		Pb
	3981,92	+	−	2	2	0	
	03				1		
	3879				1		
	52	−	+		3		
	03	−	+		3		
	3770				9		
	40,29	−	+		2		Pb
	33				2		
	3683,64	−	+		5		Pb
I N I 4	14,58			4	4	2	
„	13,04			8	8	8	
„	10,66			10	10	10	

Cadmium. Auch beim Cadmium bedingt die relative Lage der Elektroden keinen Unterschied der relativen Intensitäten.

Das kontinuierliche Spektrum ist am negativen Pole schärfer begrenzt und auch intensiver.

Das Aussehen der Linien und die Größe der Flammenbilder wechselt auch hier mit der Expositionszeit und der zufälligen Art,

in der der Bogen gebrannt hat. Die Linien sind für gewöhnlich am positiven Pole verstärkt. Sie sitzen übrigens an beiden Polen mit einer hellen Scheibe auf, derartig, daß man bei sehr kurzer Expositionszeit oder sehr schwachen Linien nur diese hellen Flecke an den Polen wahrnimmt. Von den genannten Flecken gehen zwei Flammen aus, die sich in der Mitte berühren. Diese Auflösung der Bogenbilder in zwei Flammen scheint für das Cadmium besonders charakteristisch (Fig. 6). Auf manchen Aufnahmen sind die beiden Bogenflammen unter einem stumpfen Winkel gegeneinander geneigt. Dort, wo sie sich treffen, vereinigen sie sich zu einer Flamme, die wie beim Aufeinanderstoßen zweier Luftströmungen eine seitliche Spitze besitzt. Die Größe und Gestalt dieser seitlichen Spitze ist in den verschiedenen Linien verschieden, ebenso wie der Neigungswinkel, unter dem die beiden besagten Flammen vor den Elektroden ausgehen. Die Vereinigung der beiden Flammen in der Mitte ist mit einer Steigerung der Intensität verbunden, so daß auf einzelnen Aufnahmen zwischen den beiden Polen in der Mitte des Spektrums geradezu ein dunkler Streifen auf dem Negative sich befindet. Sind die Flammen nicht direkt aufeinander zu gerichtet, so sieht man namentlich an weniger stark exponierten Linien eine hellere Zone, die die beiden Teilflammen voneinander trennt. Bei einzelnen Linien findet man neben den beiden Teilflammen noch eine schlauchförmige Lichthülle, die unmittelbar von einem Pole zum andern geht. Endlich sieht man an denselben Aufnahmen, daß die beiden Flammen, die von den verschiedenen Elektroden ausgehen, verschiedene Intensität besitzen. Auch kommt es vor, daß die Lichtflecke, die den Elektroden aufsitzen, in mehrere aufgelöst erscheinen, während sie bei anderen einheitlich sind. Neben Linien, die alle die genannten Variationen zeigen, findet man dann andere, die sich mit nahezu gleichförmiger Stärke von Pol zu Pol hinziehen.

Beziehungen zwischen der Größe der verschiedenen Flammen zueinander habe ich nicht gefunden; auch habe ich keine Hohlflammen bemerkt. Dagegen zeigen manche Flammen auf den Negativen einen dunkleren Kern. Ob es bei meinen Versuchen vorgekommen ist, daß der Bogen oszillatorischen Charakter annahm, vermag ich nicht zu sagen.

Auch beim Cadmium habe ich im Luftbogen einige der Hauptserie angehörige Linien bemerkt, die bisher nur von Paschen im Vakuumbogen gesehen worden sind.

Tabelle 7. Aluminium.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität: im Bogen: frühere Ab-schätzungen	Intensität: im Bogen: eigene Ab-schätzungen	Intensität: im Funken	Fremde Elemente
Banden	ca. 5076						
Banden	„ 4840						
Banden	„ 4650						
Banden	„ 4887						
	4415,31	+	−		1		Fe
	04,94	+	−		2		Fe
	4383,71	+	−		3		Fe
	30	+	−		2		
	18	+	−		2		
	4290	+	−		1		
	71,95	+	−		3		Fe
	54	+	−		2		
	30	+	−		1		
	04	+	−		1		
	4176	+	−		2		
	44,05	+	−		1		Fe
	32,25	+	−		1		Fe
	4071,92	+	−		1		Fe
	63,77	+	−		2		Fe
	45,99	+	−		3		Fe
nicht aufgelöstes Triplet	34,62		−				
nicht aufgelöstes Triplet	33,21	+	−		2		Mn
nicht aufgelöstes Triplet	30,92		−				
I N I 3	3961,68		−	10	10	10	
I N II 3	44,16		−	10	10	5	

Es folgen mehrere Linien Gruppen, deren einzelne Glieder nicht hinreichend trennbar sind, nämlich etwa bei

	3917	+	−		2		Gruppen meist unaufgelöster Eisenlinien
	3899	+	−		2		
	80	+	−		4		
	53	+	−		5		
	43	+	−		3		
	13	+	−		7		

Weiterhin noch folgende Linien:

	3799,71	+	−		1		Fe-Gruppe
	67,35	+	−		2		„
	58,39	+	−		2		„
	45,70	+	−		4		„
	32	+	−		6		„
	15	+	−		3		
	05,74	+	−		1		„
	3680	+	−		1		„
	48	+	−		2		„
	29	+	−		2		
	17	+	−		2		„
	06	+	−		2		„
	3592	+	−		1		
	78	+	−		2		
	65,54	+	−		2		„

Tabelle 7 (Fortsetzung).
b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am – Pol	Intensität im Bogen: frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen: eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
Banden	ca. 5076	+	–				
„	„ 4840	+	–				
„	„ 4650	+	–				
„	„ 4487	+	–				
	4415,31	+	–		1		Fe
	04 95	+	–		2		Fe
	4383,71	+	–		3		Fe
	4330	+	–		2		
	18	+	–		2		
	4271,95	+	–		2		Fe
	64	+	–		1		
	54	+	–		2		
	30	+	–		1		
	04	+	–		1		
	4176	+	–		1		
	44,05	+	–		1		Fe
	32,25	+	–		1		Fe
	4071,92	+	–		2		Fe
	63,77	+	–		2		Fe
	61	+	–		3		
	45,99				5		Fe
Nichtaufgelöstes Triplet	34,62						
	33,21				3		Mn
	30,92						
	04	+	–		1		
	3982	+	–		1		
I N I 3	61,68			10	10	10	
I N II 3	44,16			10	10	5	

Es folgen wieder einige nicht genügend zu trennende Liniengruppen bei etwa:

	3917	+	–		2		Gruppen nicht aufgelöster Eisenlinien
	3899	+	–		2		
	80				4		
	53				5		
	43	+	–		3		
	13	+	–		7		

Weiterhin folgen die Linien:

	3799,71	+	–		1		Fe
	3795,16	+	–		1		Fe
	85	+	–		1		Fe (?)
	67,35	+	–		3		Fe-Gruppe
	58,39	+	–		4		„
	45,70	+	–		6		„
	32	+	–		8		„
	15	+	–		6		
	05,74	+	–		1		„
	3680	+	–		3		„
	3648	+	–		4		„
	39	+	–		1		

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am – Pol	Intensität im Bogen frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	3629	+	–		4		
	17	+	–		4		Fe-Gruppe
	06	+	–		4		"
	3592	+	–		1		
	78	+	–		4		
	65,54	+	–		4		Fe

Aluminium. Zunächst fand ich, daß auch hier die Stellung der Pole auf die relativen Intensitäten der einzelnen Flammen keinen besonderen Einfluß hat.

Das kontinuierliche Spektrum erscheint durchweg am positiven Pole verstärkt.

Die vier Banden präsentieren sich als wolkenartige Gebilde. Ihre größte Lichtstärke liegt nicht an den Elektroden, sondern in der Mitte des Bogens, jedoch mehr zum positiven als zum negativen Pole hin. Bei kurzer Bogenlänge reichen sie auch wohl nach beiden Seiten über das kontinuierliche Spektrum hinaus, namentlich über das des positiven Poles.

Die beiden Linien 3962 und 3944 sitzen mit breiterer Basis am positiven Pole auf und haben eine tonnenförmige Gestalt.

Die übrigen Flammenbilder sind an den Elektroden lichtstärker als in der Mitte und außerdem im allgemeinen stärker am positiven als am negativen Pol. Mit nadelknopfartigen Ansätzen erscheinen sie an den Polen; bei kurzer Expositionszeit zeigen sich nur diese Ansatzstellen, und zwar zuerst die am positiven Pole, so daß auf manchen Platten nur diese letztere sich findet. Die Flammen haben in der Mitte schlauchförmige Gestalt. Ihre Intensität nimmt von den Polen nach der Mitte und von der Achse des Bildes nach außen hin ab. In einzelnen Fällen zeigt sich an der positiven Elektrode ein büschelartiges Gebilde. Nach dem Ultraviolett hin wird die Ansatzstelle der Bilder schmaler.

Beziehungen zwischen der Größenausdehnung der einzelnen Linienbilder dürften sich wohl nicht nachweisen lassen.

Tabelle 8. Thallium.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität im Bogen frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
II N I 3	5350,65			10	10		
	4722	−	+		2		
	4222	−	+		2		
	4121	−	+		2		
	4058	−	+		5		Pb
	23	−	+		1		
	3976	−	+		2		
	36	−	+		2		
	3888	+	−		2		Bi
	61	+	−		2		
	25				1		
II N II 3	3775,87			10	10	10 (Exner u. Haschek)	
	40				3		Pb
	3683	−	+		5		Pb
	53,10	−	+	1 (Exner u. Haschek)	1		
	39,72				5		Pb
	3596	−	+		1		Bi
	73				1		Pb
I N I 4	29,58			8	4		
I N II 4	19,39			10	5	10 (Exner u. Haschek)	

b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität im Bogen frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
II N I 3	5350,65	+ ?	−	10	10		
	4722	−	+		3		
	4222	−	+		1		
	4121	−	+		2		
	4058				5		Pb
	23				1		
	3976				1		
	3888				2		Bi
II N II 3	3775,87	−	+	10	10	10	
	40				2		Pb
	3683	−	+		5		Pb
	53,10	+	−	1	2		
	39,72	−	+		1		Pb
	3596	−	+		1		Bi
	73	−	+		1		Pb
	29,58	−	+	8	4		
	19,39	−	+	10	5	10	

Thallium. Bei der benutzten Versuchsanordnung begannen die Elektroden immer nach kurzer Zeit zu schmelzen. Die Expositionszeiten waren deshalb nie über 2—3 Sekunden lang. Hierdurch erklärt

es sich, daß von den im Grün und Rot gelegenen Thalliumlinien, die Paschen beschreibt, auf meinen Aufnahmen nichts zu sehen ist.

Ein Einfluß der Stellung der Elektroden auf die Intensitäten scheint auch hier nicht vorhanden zu sein.

Zwischen den Linien 3887 und 3825 befindet sich ein diffuses Bild, das einer Bande angehören dürfte.

Die Linien des Thalliums sind an beiden Polen in nahezu gleicher Intensität vorhanden. Auf den besten Aufnahmen sitzen sie mit heller scheibenförmiger Basis an den Elektroden auf und ziehen sich als schwach tonnenförmiger Zylinder von einem Pole zum anderen. Die Intensität ist in der Achse merklich größer als an der Peripherie. Sie fällt von den Elektroden zur Mitte und von der Achse des Bogens zu den Rändern ab, und zwar stärker bei den ultravioletten Linien. Eine Beziehung der Bilder der beiden Nebenserien zueinander findet nur insofern statt, als beide die gleiche Größe und Beschaffenheit besitzen.

Die von Verunreinigungen des Thalliums herrührenden fremden Linien, vor allem die Bleilinien, sind durchweg am negativen Pole verstärkt und gehen bei schwachen Aufnahmen sogar ausschließlich von jener Elektrode aus.

Tabelle 9. Zinn.

b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab-schätzungen	eigene Ab-schätzungen		
	6453,5	−	+		2	10	
	6149,81	+	−		1		
	5887	−	+		4		
	5799	−	+		2	10	
	5631,91	−	+	8	6		
	5589	−	+		2		
	79	−	+		2		
	5333	−	+		2	8	
	5218	−	+		3		
	5176	−	+		2		
	54	−	+		3		
	01	−	+		4	1	
	4811				2		Zn
	4722				2		Zn
	4680				1		Zn
	4524,92	−	+	8	8		
	4408	−	+		1		
	4389	−	+		1		
	60	−	+		1		

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Serie	Wellen-länge	Am + Pol	Am − Pol	Intensität im Bogen frühere Abschätzungen	Intensität im Bogen eigene Abschätzungen	Intensität im Funken	Fremde Elemente
	4330	−	+		1		
	08	−	+		1		
	4273	−	+		1		
	27	−	+		1		
	4100				1		
	4058				6		Pb
	3983	+	−		2		
	32	+	−		2		
	3886				1		
	59				1		
	25				1		
	01,16	−	+	7	7		
	3732				1		
	3692	−	+		4		
	55,88	−	+	5	4		
	39	−	+		3		Pb
				b) Positiver Pol oben.			
	4722	+	−		1		Zn
	4524,92			2	8		
	4408	−	+		1		
	4389	−	+		2		
	30	−	+		1		
	08	−	+		1		
	4273	−	+		2		
	50	−	+		1		
	27	−	+		1		
	4143				1		
	00	−	+		1		
	4069	−	+		1		
	58				6		Pb
	3998				1		
	83				1		
	32				1		
	3891	−	+		1		
	86				2		
	59	−	+		2		
	39	−	+		1		
	25	−	+		1		
	01,16			7	7		
	3764				1		
	56	−	+		1		
	47	−	+		2		
	32	−	+		2		
	19	−	+		2		
	3692				4		
	55,88			5	4		
	39				3		Pb
	17	−	+		1		
	3578	−	+		1		
	69	−	+		1		

Zinn. Infolge des niedrigen Schmelzpunktes des Zinns bietet die Herstellung der Aufnahmen bedeutende Schwierigkeiten. Es zeigt sich auch die bereits früher bemerkte Erscheinung, daß die Intensität des Bogens im Ultraviolett verhältnismäßig gering ist. Da gleichzeitig der Bogen ungleichmäßig brennt, so kann ich den Bemerkungen über die Verteilung der Intensität an den beiden Polen nur geringes Gewicht beimessen.

Das Aussehen der Bogenbilder zeigt nichts Bemerkenswertes. Die Flammenbilder sitzen auch hier mit hellen Flecken an den Polen auf. In der Mitte haben sie eine schwach tonnenförmige Gestalt. Die Intensität nimmt wiederum von der Achse nach außen und von den Polen nach der Mitte ab.

VI. Diskussion und Vergleich mit früheren Messungen.

Zum Unterschiede von früheren Untersuchungen über den gleichen Gegenstand sind im vorstehenden ausschließlich Elektroden aus Metall benutzt worden, während die übrigen Beobachter mit Ausnahme von Fabry und Buisson und wenigen anderen, die jedoch wie z. B. Hagenbach ihr Augenmerk nicht auf die Verteilung der Emission innerhalb des Bogens gerichtet haben, als Elektroden Kohlestäbe verwandten, die mit dem betreffenden Metallsalze getränkt waren.

Es liegt nun auf der Hand, daß die Benutzung der Kohleelektroden eine große Komplikation mit sich bringt. Denn neben den Momenten der Entwicklung des Dampfes aus den Elektroden, seiner Konvektion und Diffusion in die umgebende Atmosphäre, neben den Einflüssen der Stromleitung, Dissoziation, Erhitzung und den chemischen Reaktionen zwischen den Bestandteilen der Luft und Metalldämpfen kommen bei Verwendung des Kohlebogens noch alle Gesichtspunkte hinzu, die für einen reinen Kohlebogen gelten und außerdem noch die Wechselbeziehungen zwischen den den Kohlebogen bildenden Gasen und den Verunreinigungen der Kohle, sowie den Dämpfen der zugeführten Salze. Somit ist von vornherein zu erwarten, daß bei Benutzung von Kohlestäben die Verhältnisse noch viel komplizierter liegen werden als bei Verwendung von Metallelektroden. Das zeigt sich auch bei den bisherigen Arbeiten über den Gegenstand und bei den Erklärungsversuchen der Bogenentladung zwischen Kohlestäben. Ich nenne hier u. a. nur die Untersuchung von La Rosa,[16]) der der Meinung ist, daß die

Bildung von Karbiden in der Nähe des positiven Kraters die Ursache dafür ist, daß dort die Linien von zahlreichen Verunreinigungen wie die der Erdalkalien u. a. nicht in der Nähe des positiven Poles auftraten und die Gestalt von Hohlflammen besaßen. Bei Benutzung von Metallelektroden sind offenbar in erster Linie nur Verbindungen mit dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft in Rechnung zu ziehen, und von diesen kann man annehmen, daß sie sich von der Achse des Bogens nach außen hin in steigender Menge bilden, wenigstens bis zu einer gewissen Temperaturgrenze.

Weiter fällt die Komplikation fort, die in der Verteilung der elektrischen Leitung über ein Gemisch von leitenden Gasen liegt, die sich, wie die Versuche von Crew und Baker, sowie die von Occhialini gezeigt haben, in verschiedenen Phasen eines Wechselstrombogens durchaus verschieden verhalten.

Endlich kommt in Betracht, daß bei Kohleelektroden die Menge des sich an den beiden Polen bildenden Dampfes in fast unkontrollierbarer Weise von den Versuchsbedingungen abhängt. In der heißeren Elektrode verdampfen, wie die tägliche spektroskopische Erfahrung lehrt, Verunreinigungen und die in den Bogen eingeführten Salze schneller; andererseits tritt hier aus dem nämlichen Grunde rascher eine Verarmung an Metalldampf ein. Wandert der Bogen während der Versuche, wie es namentlich bei Benutzung größerer Salzmengen im Bogen fast regelmäßig der Fall ist, so läßt sich gar nicht übersehen, in welchem Umfange die Temperatur der Elektroden hereinspielt. Die hier in Frage kommenden Verhältnisse sind bereits von Beckmann[3]) und Kayser[9]) genügend hervorgehoben worden.

Auch wird bei Verwendung zweier gleicher Elektroden aus Metall ein etwaiger Einfluß der Elektrolyse, der übrigens nach den Versuchen von Beckmann wohl ausgeschlossen sein dürfte, eliminiert.

Ein gewisser Nachteil der Benutzung von Metallelektroden liegt darin, daß nur eine begrenzte Zahl von Elementen dieser Methode zugänglich ist und vor allem die Erdalkalien, die ein besonderes Interesse bieten würden, auf diese Weise kaum untersucht werden können.

Wir wollen jetzt zunächst die Tatsachen zusammenstellen, die die vorstehenden Tabellen hinsichtlich der Verteilung der Emission im Bogen und der Gestalt der Flammenbilder ergeben, ohne vorerst auf irgendeine Hypothese über die Natur dieser Unterschiede und der Vorgänge im Bogen und deren Ursachen einzugehen.

Was zunächst die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum der Elektroden anlangt, so ist deren Beurteilung bei Aufnahmen ohne Spalt nicht so ohne weiteres möglich. Denn die Helligkeit des genannten Spektrums hängt in diesem Falle ab erstens von der Breite der Lichtquelle, die ja hier als Spalt fungiert und bei den Versuchen recht erheblich ist. Es entsteht so ein sehr unreines Spektrum, dessen Intensität in erster Annäherung der Breite der Lichtquelle proportional ist. Zweitens kommen die zufällige Orientierung des Bogens zur Prismenkamera in Betracht, die Art, wie der Bogen brannte, und der Öffnungswinkel, unter dem seine Ansatzstellen vom Prisma aus erschienen. Drittens ist in Rechnung zu ziehen, ob die Elektroden mit Oxyd überzogen waren oder aus blankem Metall bestanden. Man überzeugt sich leicht am Eisen- sowie anderen Metallbogen, wie groß der Unterschied der Helligkeit der Ansatzstellen ist, wenn der Bogen zwischen reinem Metall brennt oder zwischen Tropfen angesammelten Oxydes. Nach alledem kann ich den Schätzungen der Intensität des kontinuierlichen Spektrums auf meinen Aufnahmen kein so großes Gewicht beilegen. Nur insofern als sie in übereinstimmender Weise an einer größeren Anzahl von Aufnahmen gemacht worden sind, haben sie einigen vergleichenden Wert. Ich stelle sie im folgenden zusammen. Gleichzeitig sind in die Tabelle aufgenommen die Angaben über die durchschnittliche Verstärkung der Linien am einen oder anderen Pole, soweit eine solche zu bemerken war.

Verstärkt am + Pol		Verstärkt am – Pol	
Kontinuierl. Spektrum	Linien-Spektrum	Kontinuierl. Spektrum	Linien-Spektrum
Ca	Ca	Cu	Cu
Al	Al	Ag	Ag
	Zn (?)	Mg (?)	Mg
	Cd	Zn	
		Cd	

Zweifelhafte Fälle sind durch ein Fragezeichen gekennzeichnet. Über Thallium und Zinn ließ sich nichts Bestimmtes aussagen.

Soweit die Tragweite dieser Tabelle geht, ist der Schluß zu ziehen: 1. Daß die Helligkeit des kontinuierlichen Spektrums in der Mehrzahl der Fälle der durchschnittlichen Verstärkung der Linien parallel geht, in der Minderzahl nicht. 2. Daß die Linien der

Metallspektra durchweg entweder am positiven oder negativen Pole verstärkt sein können.

Für die Beurteilung der Gestalt der Flammenbilder kommt die Art ihrer Herstellung wesentlich in Betracht. Vorausgesetzt sei natürlich, daß der Bogen während der Expositionszeit ruhig genug brannte, um seine Gestalt nicht merklich zu ändern. Diese Voraussetzung läßt sich bei einiger Geduld und häufigeren Versuchen meistens erfüllen, obwohl einige Bogen zwischen Metallstäben, wie auch schon von anderen Beobachtern hervorgehoben worden ist, z. B. für Kupfer, äußerst unruhig brennen und nur für Augenblicke stetig sind. Dann sind noch zu berücksichtigen die Menge des benutzten Dampfes, bzw. seine Dichte, die Schärfe der Linien, in denen man die Aufnahme macht, die Expositionsdauer und photographische Nebeneffekte. Verwendet man einen Bogen zwischen Metallstäben, so ist in der Regel der Metalldampf in größerer Dichte anwesend; während man es bei Benutzung von Kohleelektroden dahin bringen kann, daß die Linien nur spurweise auftreten. Es ist schon von Lenard und Puccianti hervorgehoben worden, daß diese letzte Bedingung wesentlich ist für den Nachweis gewisser Effekte, auf die ich weiterhin noch zurückkommen werde.

Auch die Länge des Bogens kommt hier in Betracht. Macht man den Bogen sehr kurz, so fließen unter Umständen die beiden Bilder des Anoden- und Kathodenteils der Entladungssäule ineinander. Bei Verlängerung des Bogens tritt der mittlere Teil der Entladungsbahn, die eigentliche Säule, deutlicher hervor.

Bei Benutzung der Prismenkamera erhält man scharfe Bilder aus unmittelbar einleuchtenden Gründen nur für scharfe Linien. Daher lassen sich über die Flammenbilder, die mit dem Lichte von Banden aufgenommen sind, bei Verwendung genannter Versuchsanordnung nur allgemeine Aussagen machen. Eine genauere Untersuchung erfordert die Anwendung einer spektroheliographischen Methode, etwa der von Puccianti.

Wesentlich ist auch der Einfluß der Expositionsdauer. Bei sehr langen Belichtungen verdecken photographische Nebeneffekte, Lichthofbildung und Solarisation die Details, falls man nicht besondere Vorsichtsmaßregeln anwendet. Bei den großen Intensitätsunterschieden zwischen den verschiedenen Linien desselben Elementes ist es ferner die Regel, daß für die verschiedenen Linien verschiedene Expositionszeiten angewandt werden müssen, um normal exponierte Bilder zu erhalten. Aber auch im Bereiche normaler Belichtung

und bei Vermeidung photographischer Nebeneffekte ist das Aussehen der Bilder von der Expositionszeit abhängig. Nimmt man z. B., wie das ja die Regel ist, eine Linie, die mit zwei bedeutend helleren Ansatzstellen den Elektroden aufsitzt, und deren Intensität sowohl von den Polen zur Mitte, wie von der Achse zur Peripherie hin abnimmt, so kann man bei ganz kurzer Belichtung nur ein Bild der Ansatzstelle an dem einen Pole erhalten; bei längerer Expositionszeit kommt das Bild des Ansatzpunktes an der zweiten Elektrode hinzu, und bei noch weiterer Steigerung der Belichtungsdauer auch die eigentliche Entladungssäule, deren Durchmesser nun wiederum von der Expositionszeit abhängig ist. Um ein Bild von dem Verhalten der einzelnen Linien zu bekommen, ist es daher, wie es bei den vorstehend beschriebenen Versuchen geschehen ist, unbedingt erforderlich, eine größere Anzahl von Aufnahmen anzufertigen und dabei die Belichtungszeit zu variieren.

Das normale Bild der Entladungsbahn in einem Metallbogen zerfällt in drei Teile, nämlich zwei verstärkte, flecken- oder scheibenförmige Ansätze an den beiden Polen und eine Entladungssäule, die je nach der Länge des Bogens mehr zylindrisch oder tonnenförmig gestaltet ist, deren Intensität von der Achse nach der Peripherie abnimmt, und die in vielen Fällen flammenartig die obere Elektrode umspielt. In einzelnen Fällen fand sich die Entladungssäule anscheinend aufgelöst in zwei von den Elektroden ausgehende Flammen, die wie zwei Gasströme aufeinander zu gerichtet waren, in der Mitte des Bogens aufeinander prallten und sich teilweise mischten (vergleiche Cadmium). In anderen Fällen (Zink im Ultraviolett) besaß der von der negativen Elektrode ausgehende Teil der Bogenentladung das Aussehen eines Büschels, der sich vasenförmig nach der positiven Elektrode hin verbreiterte und dort erheblich breiter war als die Ansatzstelle der Bogenentladung. In anderen zahlreichen Fällen zeigte sich der Ansatz an einem Pole, meist dem positiven (vergleiche Silber), merklich breiter als der am anderen, so daß das Bogenbild die Gestalt eines abgestumpften Kegels hatte. Von diesen Flammenbildern kommen je nach der zufälligen Art des Brennens der Lichtquelle viele Abweichungen vor. So kann der Bogen gekrümmt oder stumpfwinklig geknickt sein. In einem Falle, in dem zugleich die Bogensäule in zwei Einzelflammen aufgelöst war (Cadmium), gingen diese unter verschiedenen Winkeln, die außerdem noch in den Linien selbst verschieden waren, von den Elektroden aus und trafen unter einem stumpfen Winkel zu-

sammen. Auch innerhalb desselben Spektrums kommen beträchtliche Verschiedenheiten zwischen den Bildern der einzelnen Linien vor. Im Bereich der längeren Wellen sind die Linienbilder meist etwas breiter und gleichmäßiger, im Bezirk der kurzen Längen der Ansatzstellen der Entladung schmaler, oft punktförmig und die Unterschiede der Helligkeit in den einzelnen Teilen der Entladungsbahn größer.

In der Regel nimmt die Intensität von den beiden Polen aus nach der Mitte hin ab.

Jedoch habe ich auch Fälle beobachtet, in denen die Intensität von dem einen Pole zum andern hin stetig abnahm (Calcium), so daß es den Anschein hatte, als ob die Entladungssäule ausschließlich vom positiven Pole ausging. Bei kurzer Expositionszeit erreichte sie den negativen Pol nicht, während sie sich bei längerer Belichtung immer mehr nach der negativen Elektrode ausdehnte. Ob nicht unter Umständen dennoch die negative Elektrode der Ausgangspunkt einer Entladung sein kann, vermag ich an der Hand des vorliegenden Plattenmaterials nicht zu sagen; beobachtet habe ich es nicht.

Besonders erwähnt werden müssen die Bilder, die im Lichte der Banden hergestellt wurden. Auch bei Benutzung meiner zur Untersuchung von Bandenbildern nicht geeigneten Methode läßt sich mit Sicherheit konstatieren, daß die Bilder der Banden des Metallbogens in der Mitte zwischen den Elektroden heller waren als an diesen selbst, daß die helleren Ansatzstellen fehlten, und daß sie sich vielfach weit in den Flammenbogen hinein erstreckten, der über den Bereich der Elektroden hinausragte.

Eingehender besprochen sei die Frage des Auftretens der Hohlflammen, über die bekanntlich im Anschlusse an die Arbeiten von Lenard, Li Fo Ki, Puccianti und Kayser eine Diskussion entstanden ist.

Nach Lenard[5]) treten namentlich bei den Alkalien aber auch beim Calcium vollständige Hohlflammen auf, derartig, daß die Bilder der verschiedenen Linien Höhlungen besitzen, in die die kleineren Bilder hineinpassen. Die größten Bilder liefern die Hauptserien, die kleineren die Nebenserien. Nach Li Fo Ki und Kayser rühren die Unterschiede her von der verschiedenen Helligkeit der Linien und lassen sich durch passende Änderung der Expositionszeit ausgleichen. Puccianti hält dagegen an den Hohlflammen fest. Nach ihm haben sie die Gestalt einer Hohlvase und sitzen am negativen

Pole an. Zu ihrer Beobachtung ist es nach Puccianti erforderlich, nur kleine Mengen Salzes zu verwenden, den Bogen hinreichend lang zu nehmen und außerdem Vorsichtsmaßregeln gegen photographische Nebeneffekte zu treffen. In ähnlicher Weise beobachtet La Rosa das Fehlen der von spurenweise vorhandenen Verunreinigungen herrührenden Metallinien in der Nähe des positiven Kraters eines Kohlebogens, dort wo das Cyanspektrum überwiegt.

Vor photograpischen Nebeneffekten glaube ich bei meinen Aufnahmen sicher gewesen zu sein. Denn auf den in Frage kommenden Platten war keine Lichthofbildung zu bemerken, und die Details meiner Aufnahmen standen hinter denen von anderer Seite publizierten nicht zurück. Auch die Länge des Bogens ist ausreichend gewesen, wie daraus hervorgeht, daß ich die Trennung der verschiedenen Teile der Entladungsbahn sehr vollständig wahrnehmen konnte. Hohlflammen im Sinne Lenards habe ich jedoch niemals beobachten können, und wenn auch die Bilder der Nebenserien und schwächerer Linien kleiner waren als die der Hauptserien und stärkeren Linien, so ist es mir doch nicht möglich gewesen, eine Größenbeziehung dieser Bilder zueinander nachzuweisen. Auch bei mir nahm übrigens wie bei Li Fo Ki die Größe der Bilder schwächerer Linien mit der Expositionszeit zu. Dagegen habe ich, wie schon erwähnt, Bilder erhalten, die in ihrer äußeren Gestalt den von Puccianti photographierten glichen, nämlich bei Zink und Silber, nur mit dem Unterschiede, daß die Helligkeit im Kern des Bogens in allen Fällen und bei sämtlichen Bildern größer war als in der Peripherie.

Zu meinen Versuchen habe ich nun den Bogen zwischen Metallstäben benutzt, hatte also stets eine erhebliche Dampfdichte. Diese Bedingung aber schließt nach Lenard und Puccianti das Auftreten von Hohlflammen aus. Dafür fehlte bei mir, eben weil ich Metallstäbe benutzte, das Spektrum des Cyans, das vorwiegend an der positiven Elektrode auftritt, nach den übereinstimmenden Resultaten von Puccianti, La Rosa u. a. das Spektrum von spurenweise im Bogen vorhandenen Erdalkalien und Alkalien dort verdrängt, und, wie die Aufnahmen Pucciantis selbst aufs deutlichste zeigen, eben die Höhlung jener Hohlflammen ausfüllt. Ohne mich daher im einzelnen der Hypothese von La Rosa anzuschließen, möchte ich doch darin mit ihm übereinstimmen, daß das Auftreten der Hohlflammen gebunden ist an das Vorhandensein von Kohleelektroden, daß es nur zu bemerken ist, wenn neben dem Spektrum des Metalls dasjenige der Kohleelektroden stark anwesend ist. Im

Einklang hiermit stehen die Angaben von Puccianti über das Auftreten des Kohlespektrums im axialen Teile des Bogens, die Beobachtungen von La Rosa und meine eigenen, sowie die Verschiedenheit der Gestalt des Kupferbogens, den Hagenbach zwischen Metallstäben erzeugte und jenes Bogens gleichen Metalles, den Puccianti zwischen imprägnierten Kohleelektroden beobachtete.

Aus allem diesem ziehe ich folgende Schlüsse:

1. Bei Benutzung von Metallelektroden gibt es keine Hohlflammen. Die normale Form der Entladung zwischen Metallstäben besteht aus einer Säule, die beide Elektroden verbindet und neben den Metallinien Banden emittiert. An beiden Polen findet Dampfentwicklung statt und für gewöhnlich verstärkte Emission.

2. Die Beobachtungen über Hohlflammen erklären sich aus dem Gebrauche von Kohleelektroden. Die Hohlflammen sind bedingt durch das Auftreten des Cyans und sekundäre chemische Prozesse.

Die Frage des Auftretens der Funkenlinien im Bogen ist in neuerer Zeit häufiger diskutiert und untersucht worden, nachdem man schon früher gefunden hatte, daß namentlich der negative Pol der Sitz von Funkenlinien ist. Ich verweise hier auf die Arbeiten von Fabry und Buisson, Hartmann und Eberhard, Eder und Valenta und mancher anderen. Bei meinen Versuchen habe ich so gut wie keine Funkenlinien beobachtet. Nun treten die meisten Funkenlinien und die größten Unterschiede zwischen Funken- und Bogenspektrum im Ultraviolett auf, das ich bei meiner Versuchsanordnung nicht untersuchen konnte. In dem von mir behandelten Spektralteile sind bekanntlich die Funkenlinien überhaupt wenig zahlreich. Bei einzelnen Elementen wie beim Magnesium, wo man ausgesprochene Funkenlinien hat, wie z. B. Linie 4481, stimmen meine Beobachtungen überein mit den Angaben von Barnes und der Erfahrung, daß das Auftreten der Funkenlinien durch geringe Stromstärke begünstigt wird. Da ich auch sehr schwache Linien auf meinen Platten erhielt, jedoch selbst bei stark exponierten Aufnahmen keine Funkenlinien gesehen habe (mit wenigen Ausnahmen), so wird der Schluß berechtigt sein, daß in dem von mir untersuchten Spektralbereiche und bei den von mir angewandten Bedingungen die Funkenlinien im Metallbogen, wenn sie überhaupt auftreten, so jedenfalls äußerst schwach sind.

Wenn wir nunmehr zur Vergleichung unserer Resultate mit den für die Emission des Bogens aufgestellten Theorien übergehen, so können wir zunächst die von den älteren Beobachtern aufgestellte

Theorie einer elektrolytischen Leitung des Bogens wohl ganz beiseite lassen. Sie fällt in eine Zeit, in der die Theorie der Gasentladung noch nicht ausgebildet war, und dürfte nach den Versuchen von Beckmann und anderen unter keinen Umständen zutreffen. Außerdem können wir bei Benutzung zweier gleichen Metallelektroden gänzlich davon absehen.

Eine zweite Auffassung über die Emission des Bogens hält sich unter Beiseitelassung etwaiger Elektrolumineszenz an die Temperaturvorgänge im Bogen. Sie wird z. B. von Beckmann vertreten. Nach dieser Annahme erklären sich „die Unterschiede, die bei den Bogenspektren zwischen Kern und Hüllen auftreten, durch die Änderung der Bedingungen für leuchtende Dämpfe von innen nach außen, nämlich abnehmende Temperatur und abnehmende Dichte, da Dämpfe sich einmal durch Diffusion nach außen verbreiten, immer mehr mit Luft mischen, andererseits durch abnehmende Temperatur Kondensation oder Oxydation eintritt. Die in der Längsrichtung des Bogens, also hauptsächlich in der Nähe der beiden Elektroden auftretenden Unterschiede erklären sich durch die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kohlen und die dadurch bedingte Konvektion, Destillation und Diffusion".

So wenig die Mehrzahl der heutigen Physiker geneigt scheint, einer derartigen Annahme einer Temperaturemission im Bogen beizustimmen, so läßt sich doch nicht leugnen, daß diese Erklärung eine Reihe von Erscheinungen befriedigend darzustellen vermag und auch, daß sie mit einer Reihe anderer Beobachtungen, z. B. über die Emission in elektrisch geheizten Öfen u. a. m. im Einklang steht. Auch nach meinen Beobachtungen ist die Emission im Innern des Bogens in allen Fällen stärker als in der äußeren Hülle. Emissionsflammen schwächerer Linien habe ich durchweg kleiner gefunden als diejenigen stärkerer. Linien, die vorwiegend in der äußeren Hülle vorkämen, habe ich nicht bemerkt. Eine Ausnahme machen vielleicht die Banden. Allein es leuchtet ein, daß in vielen Fällen bei ihnen chemische Prozesse ins Spiel kommen infolge von Verbindungen mit der umgebenden Atmosphäre. Auch ist es eine durchaus berechtigte und plausible Annahme, daß das Innere des Bogens heißer ist als die Peripherie. Zu dem Einfluß, der von innen nach außen abnehmenden Temperatur ist noch hinzuzunehmen jener der abnehmenden Dichte, der dadurch zustande kommt, daß sich in der Hülle des Bogens der Metalldampf in steigendem Maße mit der umgebenden Luft mischt.

Ich komme nun zur Verteilung der Emission in der Längsrichtung des Bogens. Hier ist es schon schwieriger mit dem Temperaturbegriffe auszukommen. Während es für den Kohlebogen feststeht, daß die Temperatur des positiven Kraters rund 1000 Grad höher ist als die des negativen, fehlt es an ähnlichen Daten für die Metallbogen. Es dürfte als ausgeschlossen gelten, daß größere Teile der Elektroden bei diesen eine höhere Temperatur als die der Verdampfung des Metalles erreichten. Danach wäre zu erwarten, daß namentlich bei den Metallen mit niedrigerem Schmelzpunkte der Temperaturunterschied der beiden Elektroden nicht erheblich ist. Andererseits ist zu bedenken, daß über die Temperatur an der unmittelbaren Oberfläche des Metalles, dort, wo der Dampf hervorbricht, nichts bekannt ist. Nun habe ich zweifellos beobachtet, daß in einzelnen Fällen die Emission am positiven, in anderen am negativen Pole verstärkt ist. Nimmt man hinzu, daß im Ultraviolett bei verschiedenen Metallen das Auftreten von Funkenlinien am negativen Pole beobachtet wurde, so kommt man zum Schlusse, daß zwar das Hereinspielen der Temperaturdifferenz an den beiden Polen möglich ist, daß man jedoch im Detail damit nicht viel für die Erklärung gewinnt. Eine Ausnahme machen hier vielleicht die Versuche, bei denen ein Kohlebogen benutzt wird; man vergleiche hierfür Beckmann, S. 349. Daß in der Regel die Emission an den beiden Polen verstärkt ist gegen die Mitte, läßt sich allenfalls aus der hohen Temperatur in der Nähe der Elektroden erklären im Verein mit der dort größeren Dampfdichte. Doch ist zu bedenken, daß in manchen Fällen die Gestalt des Bogens unabhängig ist vom Verlaufe der Stromlinien, ja direkt unter spitzem Winkel gegen sie verläuft, so daß jedenfalls an eine direkte Temperatursteigerung durch Stromwärme nicht gedacht werden kann. Somit komme ich zum Schlusse, daß zwar im allgemeinen die Temperaturverteilung im Bogen mit der Abnahme der Emission von den Polen zur Mitte und von der Achse zur Peripherie parallel geht, wenn man dabei auf den Einfluß der umgebenden Atmosphäre und die Bewegungen der leuchtenden Gase infolge von Diffusion und Konvektion Rücksicht nimmt, daß aber gegenüber den Einzelerscheinungen die bloße Heranziehung der Temperatur nicht genügt.

Daß neben der Temperaturverteilung chemische Prozesse eine große Rolle spielen, ist anerkannt und wird auch gerade von denjenigen zugegeben, die in erster Linie die Temperaturverteilung zur Er-

klärung der Emissionsverteilung im Bogen heranziehen. In der Tat lehrt schon die unmittelbare Beobachtung, daß im Bogen intensive Oxydationsprozesse stattfinden. Die äußere Flamme des Bogens ist der Platz einer reichlichen Oxydbildung, und durch zahlreiche Beobachtungen ist nachgewiesen, daß sich dort auch die Bandenspektra der Oxyde des Kupfers, des Magnesiums, Aluminiums, Eisens und zahlreicher anderer Metalle finden. Daß auch der Stickstoff der Luft sich in ähnlicher Weise an den chemischen Prozessen im Bogen beteiligt, wird von La Rosa im allgemeinen angenommen und durch manche Beobachtungen gestützt. Gerade auch beim Kohlebogen, in dem anerkanntermaßen Verbindungen der Kohle mit dem Stickstoff der Luft eine große Rolle spielen, muß auf diese chemischen Prozesse besondere Rücksicht genommen werden. Daß aber chemische Prozesse ein mächtiges Hilfsmittel zur Erregung des Leuchtens sind (inwiefern die dabei auftretende hohe Temperatur das Entscheidende ist, mag dabei dahingestellt bleiben), steht fest. Es ist also a priori die Möglichkeit zuzugeben, daß wie in einer Gasflamme, so auch im elektrischen Bogen zum mindesten neben den Temperatureffekten und elektrischen Prozessen auch chemische Vorgänge in Rechnung zu ziehen sind. Die Zunahme der Emission von der Peripherie zur Achse würde dann im Zusammenhange stehen mit der von innen nach außen fortschreitenden chemischen Bindung des Metalldampfes, sei es durch den Sauerstoff oder den Stickstoff der Luft. Aus dem gleichen Grunde würde es plausibel sein, daß in der Nähe der Elektroden, wo der Dampf am dichtesten und am wenigsten mit der umgebenden Atmosphäre vermischt ist, die Emission am intensivsten ist. Auch stimmt hiermit überein, daß die Bilder der Flammen von Banden in der Mitte zwischen den Polen stets stärker sind wie an den Polen selbst. Ich bemerke ausdrücklich, daß es unrichtig sein würde, wenn man diese chemischen Prozesse ausschließlich zur Erklärung heranziehen würde. Aber mir scheint, daß man sie bei einer Deutung der Emissionsverteilung im Bogen nicht vernachlässigen darf. Und insofern stimme ich mit La Rosa überein.

Erwähnt seien noch die Versuche über den Einfluß anderer Gase als Luft auf die Vorgänge im Bogen. Es muß in hohem Maße als wahrscheinlich bezeichnet werden, daß neben der Beeinflussung des Entladungsvorganges zugleich chemische Prozesse hereinspielen. Dies wird gestützt durch das Auftreten der Hydridbanden, wie sie von mehreren Beobachtern nachgewiesen sind. Ich

erinnere in diesem Zusammenhange auch an die Versuche von Hagenbach und Veillon, Fabry und Buisson.

Eine vierte Erklärungsweise stellt die elektrischen Vorgänge in den Vordergrund und bringt das Leuchten der Gase in unmittelbare Beziehung zu den Eigentümlichkeiten der als Gasentladung aufgefaßten Bogenentladung. Hierbei wird Rücksicht genommen erstens auf die Strom- und Potentialverteilung in der Entladungsbahn, zweitens auf die Verteilung der positiven und negativen Träger, wobei von manchen eine große Anzahl von Trägersorten angenommen wird. Es kann nun hierbei sowohl die Meinung in den Vordergrund gestellt werden, daß neben der Ionenbildung die Temperatursteigerung das Wesentliche sei, oder daß die Bildung oder die Wiedervereinigung der Ionen oder beides die Emission bedinge. Nimmt man hinzu, daß außer dem Metalldampf selbst sich auch das Gas der umgebenden Atmosphäre an dem Entladungsvorgange beteiligt, und daß neben den elektrischen Prozessen chemische parallel gehen, so ergibt sich ein Bild von solcher Komplikation, daß eine einwandfreie Auslegung desselben bis heute nicht gegeben worden ist.

Das Bild hat den Vorzug, durch seine Komplikation den verwickelten Einzelerscheinungen angepaßt werden zu können und somit alle möglichen Details zu erklären. Es hat aber den Nachteil, daß ihm gerade infolge seiner Komplikation und der Möglichkeit der individuellen Auslegung die überzeugende Kraft fehlt. So groß daher vielleicht auch im allgemeinen die Wahrscheinlichkeit sein mag, daß auf diesem Wege eine Erklärung der Emissionsvorgänge im Bogen zu finden ist, so sind doch die praktischen Resultate dieser Auslegung wenig befriedigend. Herrscht doch nicht einmal über die Fundamentalfrage, ob die Träger der Emission geladen oder nicht geladen sind, ob ihre Emission im freien Zustande oder während der Wiedervereinigung oder Trennung entsteht, auch nur einige Übereinstimmung. Auch läßt sich in den meisten Fällen wohl zeigen, daß die Mehrzahl der bisher gegebenen Erklärungen immer nur auf spezielle Fälle paßt.

Nach der jetzt wohl allgemein angenommenen Auffassung von J. J. Thomson handelt es sich im Bogen um eine selbständige Gasentladung, die abhängig ist von der hohen Temperatur der Kathode. Der Kathodenfall ist gering, bedeutend kleiner als der Anodenfall. Die negativen Elektronen verlassen die Kathode mit großer Geschwindigkeit und erhitzen durch ihren Anprall die Anode, die

ihrerseits der Ursprungsort der positiven Ionen ist. Der Anodenfall ist bei den meisten Metallen beträchtlich, im Mittel von der Größenordnung etwa 20 Volt. Der Gradient in der Bogensäule selbst ist kleiner. Als Träger der Entladung ist aufzufassen, im Gegensatz zur Glimmentladung, bei der das die Elektroden umgebende Gas allein in Betracht kommt, neben der umgebenden Atmosphäre der durch die hohe Temperatur der Elektroden, vorzüglich der positiven Elektrode, entwickelte Metalldampf.

Die Verteilung des Potentialgradienten erklärt zunächst das Auftreten der Dämpfe an den beiden Polen, und die Dampfstrahlen, die in einigen Fällen von den Elektroden ausgehend beobachtet werden. Sie erklärt auch die gleichförmige und schwächere Emission in der eigentlichen Bogensäule zwischen den Polen. Sie vermag vielleicht auch das Auftreten einzelner Linien, wie z. B. der Funkenlinien, in der Nähe der negativen Elektrode zu erklären, wenn man die Entladung dort in Zusammenhang bringt mit der Wirkung der mit großer Geschwindigkeit abgeschleuderten negativen Elektronen. Auch die Tatsache, daß im Innern des Bogens die Emission größer ist, läßt sich unmittelbar in Verbindung bringen mit der größeren Dichte der Stromlinien in der Bogenachse, gleichgültig, ob man dabei die Stromarbeit oder die Zahl der emittierenden Zentren als entscheidend für die Emission ansieht. Weniger günstig gestaltet sich das Bild, wenn man weiter in die Einzelheiten geht. Daß die bloße Stromarbeit, also das Produkt aus Potentialgradient in Stromstärke allein nicht die Stärke der Emission bedingt, ist durch zahlreiche Messungen aus neuerer Zeit gezeigt, und geht u. a. schon aus dem Verhalten des dunklen Kathodenraumes hervor, der nichts emittiert, obwohl jenes Produkt in ihm einen bedeutenden Wert erreicht. Lenard hat die Ansicht aufgestellt, daß im Bogen die in verschiedenem Maße elektrisch dissoziierten positiven Ionen emittieren, im neutralen Zustande bei den Alkalien z. B. die Hauptserie, dann nach Verlust einer verschiedenen Anzahl von negativen Elektronen die anderen Serien. Ich vermag dieser Ansicht nicht beizustimmen, erstens da ich eine lokale Emission der Serien nicht beobachten kann, und zweitens, da es mir überhaupt nicht mit Sicherheit festgestellt erscheint, daß die Träger der Emission geladen sein müssen. Meine Versuche liefern kein Material, das einen sicheren Schluß in dieser Hinsicht gestattete, und ich möchte daher die Frage nach einer etwaigen Ladung der Emissionszentren hier unentschieden lassen. Ich komme zum

Schlusse, daß der Verlauf der elektrischen Faktoren in der Bogenentladung zwar im allgemeinen wiederum mit der Emission parallel geht, allein ebenfalls nicht genügt zu einer detaillierten Erklärung.

Überblickt man die äußerst vielseitigen und komplizierten Erscheinungen im Bogen, so kann man nicht sagen, daß einer einzelnen der vorstehend genannten Theorien der Vorrang gebühre. Die reine Temperaturhypothese leistet bei Berücksichtigung der chemischen Prozesse und der Temperaturverteilung infolge der Beschaffenheit der Entladungsbahn immerhin dasselbe wie eine Erklärung, die sich auf detaillierte Hypothesen über Ionenprozesse stützt.

VI. Zusammenfassung der Resultate.

1. Im Bereiche $\lambda = 7000$ bis 3300 A.-E. wurde mit Prismenkamera und Gitter bei einer Reihe von Metallen der Bogen untersucht (Kupfer, Silber, Magnesium, Calcium, Zink, Cadmium, Aluminium, Thallium und Zinn).

2. In der Regel ist die Emission an beiden Polen verstärkt, sie nimmt ab nach der Mitte des Bogens und von der Achse zur Peripherie.

3. Gewöhnlich ist die Emission an einem Pole stärker als an dem anderen; dieser Pol kann bei verschiedenen Metallen sowohl der positive als der negative sein.

4. Es treten niemals Hohlflammen auf. Der Kern des Bogens hat die stärkste Emission.

5. In einzelnen, aber nicht in allen Fällen zerfällt der Bogen in zwei Flammen, die sich in der Mitte berühren.

6. Die Flammenbilder der stärkeren (längsten) Linien sind die größten, die der schwächeren die kleinsten.

7. Die Größe der Flammenbilder verschiedener Serien richtet sich nach der Intensität.

8. Flammenbilder von Banden sind in der Regel schwächer an den Elektroden, stärker in der Mitte.

9. Die Beobachtungen der Hohlflammen sind durch Eigentümlichkeiten des Kohlebogens zu erklären.

10. Die bisherigen Erklärungsversuche liefern nur ein allgemeines Bild der Erscheinungen; eine Entscheidung zwischen ihnen ließ sich nicht treffen. Die chemischen Vorgänge im Bogen verdienen in höherem Maße als bisher herangezogen zu werden.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Konen-Münster. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm

als meinem langjährigen und hochgeschätzten Lehrer und Berater für die vielseitige gütige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

1) Vergleiche Kaysers Handbuch **II.** 238 ff.

2) J. Plücker und W. Hittorf, On the spectra of ignited gases and vapours. Phil. Trans. **155.** 1—30 1865.

3) W. Beckmann, Spektroskopische Untersuchung über die Verschiedenartigkeit der Teile des galvanischen Lichtbogens. Zeitschr. f. wiss. Phot. **IV.** 335—349. 1906.

4) Vergleiche Kaysers Handbuch **II.** 251 ff.

5) P. Lenard, Über den elektrischen Bogen und die Spektra der Metalle. Ann. d. Phys. (4) **11.** 636—650. 1903.

6) H. Konen und A. Hagenbach. Über die Linienspektra der Alkalien. Physikal. Zeitschr. **4.** 800—804. 1903.

7) L. Puccianti, Esperienze collo spettrografo senza fenditura sull'arco a corrente continua. Il Nuovo cimento (5) **14.** 218—224. 1907. — L. Puccianti, Nuove esperienze sulla moltiplicità spettroscopica nell'arco elettrico. N. Cim. (5) **19.** 392—410. 1910.

8) A. Fabry et Buisson, Étude de quelques propriétés spectroscopiques et électriques de l'arc entre métaux. Journ. de Phys. (4) **IX.** 35. 1910.

9) Li Fo Ki, P. Lenards Theorie der Spektren der Alkalimetalle. Dissert. Bonn 1907. — H. Kayser, Zu den Hypothesen über die Emissionszentren der Serienspektra nach Versuchen von Herrn Li Fo Ki. Zeitschr. f. wiss. Phot. **5.** 180 bis 183. 1907.

10) G. E. Hale und W. S. Adams, Preliminary paper on the cause of the characteristic phenomena of sun-spot spectra. Astrophys. Journ. **24.** 185—213. 1906.

11) A. S. King, Some effects of change of atmosphere on arc spectra with reference to series relations. Astrophys. Journ. **16.** 129—150. 1903. — A. S. King, A study of the causes of variability of spark spectra. Astrophys. Journ. **19.** 225 bis 238. 1904.

12) A. Fabry, The spectrum near the poles of an iron arc. Astrophys. Journ. **27.** 260 bis 271. 1907.

13) A. Fowler, Monthly Notices **67.** 154. 1907.

14) J. Hartmann und G. Eberhard, Über das Auftreten von Funkenlinien in Bogenspektren. Berliner Ber. 1903. S. 40—42; Astrophys. Journ. **17.** 229—231. 1903. — J. Hartmann, Über einen neuen Zusammenhang zwischen Bogen und Funkenspektren. Berliner Ber. 1903, S. 234—244; Astrophys. Journ. **17.** 270—280. 1903. — J. Hartmann und G. Eberhard, Über das Verhalten der Magnesiumlinien λ 4481 und λ 4352. Astron. Nachr. **161.** 309—315. 1903.

15) A. Hagenbach, Spektroskopische Untersuchungen des Bogens unter vermindertem Drucke. Phys. Zeitschr. **10.** 649—657. 1909.

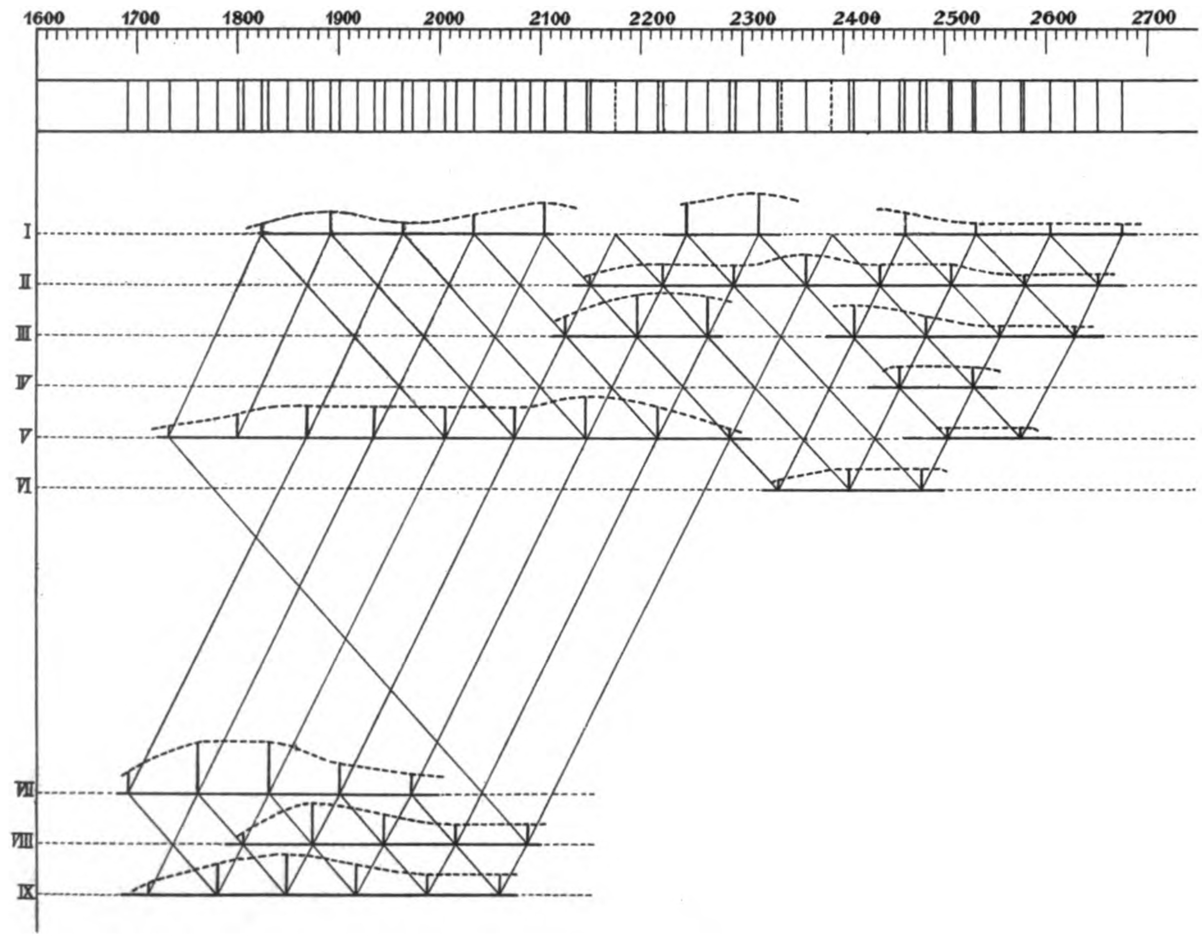
16) M. La Rosa, Über das Spektrum des die elektrische Erhitzung eines Kohlestäbchens begleitenden Lichtes. Ann. d. Phys. (4) **34.** 222—235. 1911.

17) F. Papenfus, Die Brauchbarkeit der Koinzidenzmethode zur Messung von Wellenlängen. Zeitschr. f. wiss. Phot. **9.** 332—347, 349—361. 1911.

18) H. Finger, Ein Beitrag zur Kenntnis des Einflusses des Mediums auf die Linien im Funkenspektrum. Diss. Münster 1909. Zeitschr. f. wiss. Phot. **7.** 329 bis 356, 369—392. 1909.

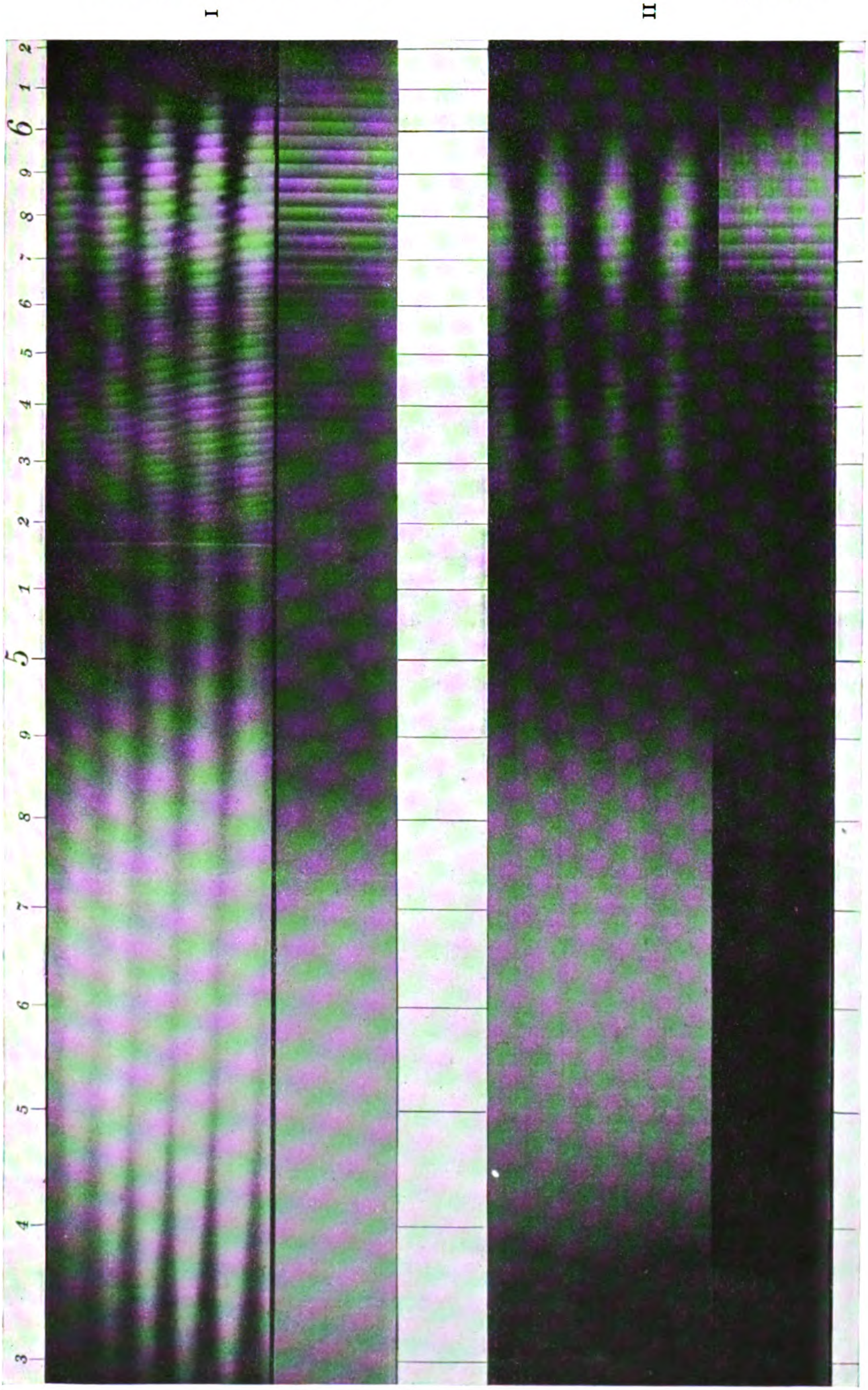
19) Zur Identifizierung der Linien wurden außer Kaysers Handbuch benutzt: Exner und Haschek, Tabelle der Funkenspektra. Wien 1902. — Exner und Haschek, Tabelle der Bogenspektra. Wien 1904. — A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektra. Jena 1905. — Eder und Valenta, Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren. Wien. Ber. **119.** IIa. 519—613. 1910. — F. Paschen, Zur Kenntnis ultraroter Linienspektra II. Ann. d. Phys. (4) **29.** 625—663. 1910.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.



H. Lamprecht.

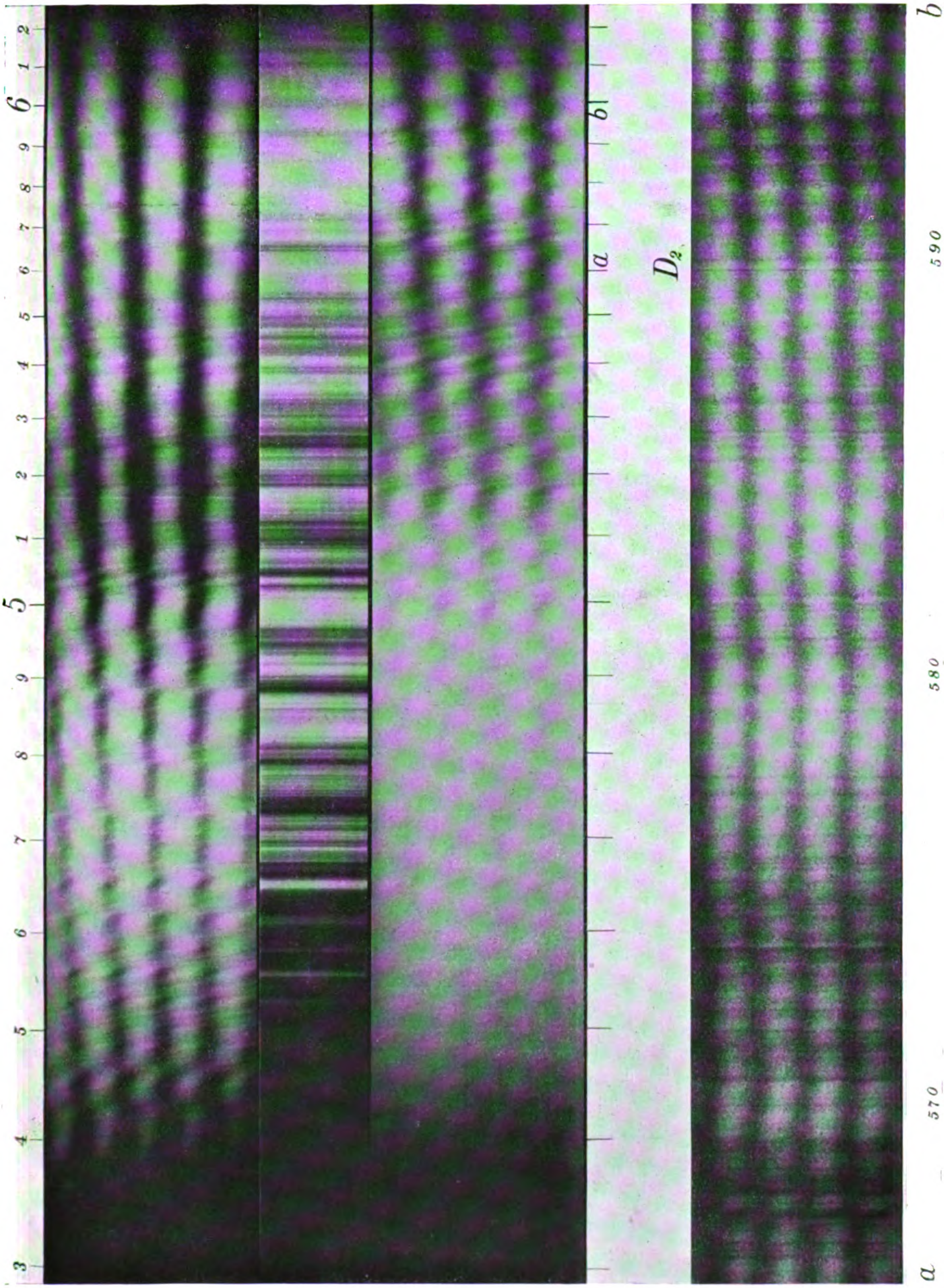
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Anomale Dispersion in Joddampf (I) und Bromdampf (II).

W. H. Julius und B. J. van der Plaats.

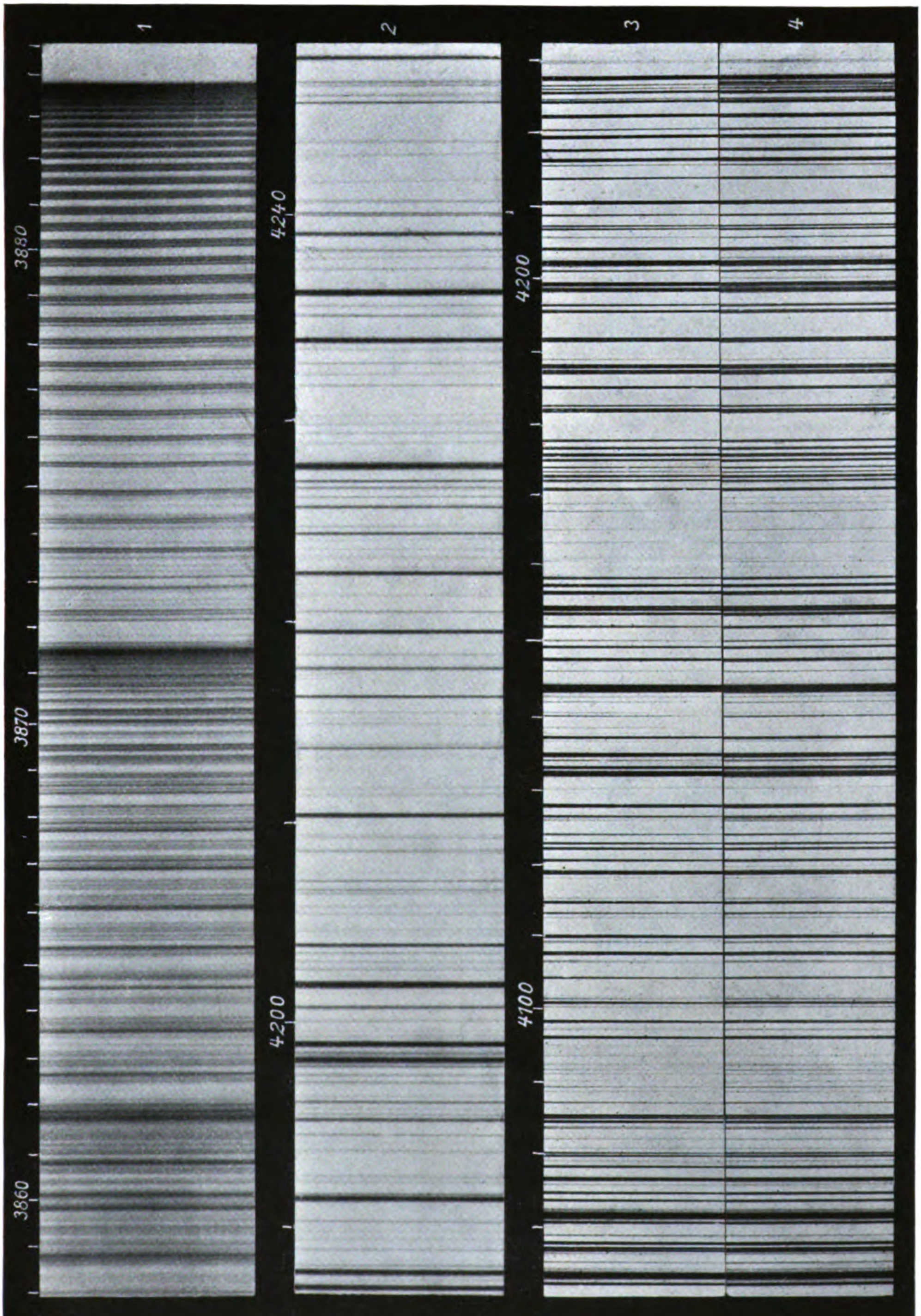
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Anomale Dispersion in Stickstoffdioxyd.

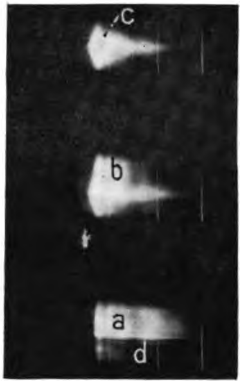
W. H. Julius und B. J. van der Plaats.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

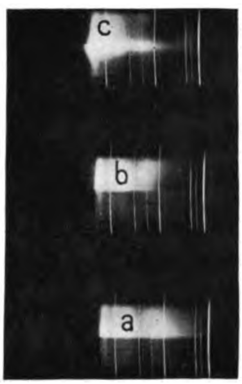


Albert Eagle.

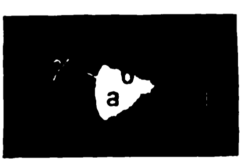
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Figur 1. Zinkoxyd.



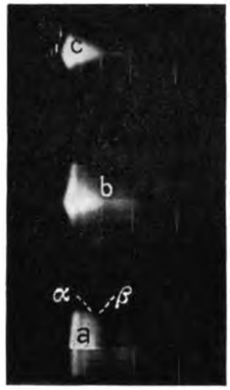
Figur 2. Zinkoxyd.



Figur 3. Zinkoxyd.

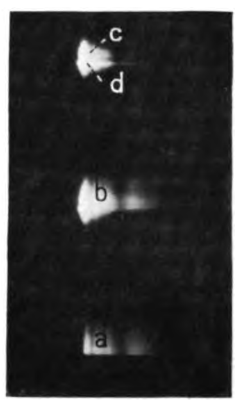


Figur 4. Zinkoxyd.

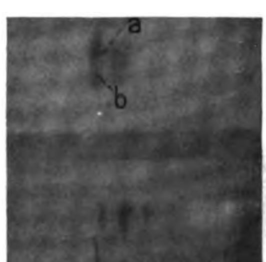


Figur 5. Uranoxyd.


Figur 6. Uranoxyd.



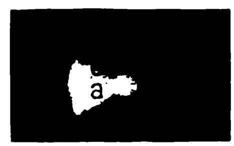
Figur 7. Thoroxyd.



Figur 8. Thoroxyd.



Figur 9. Ceroxyd.



Figur 10. Ceroxyd.



Figur 11. Ceroxyd.


Figur 12. Ceroxyd.

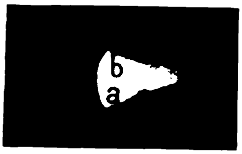
Die mit * bezeichneten direkten Spektralaufnahmen wurden auf grünempfindlichen Perutzplatten, die übrigen auf rotempfindlichen Wrattenplatten gemacht.

K. Schaum und H. Wüstenfeld.

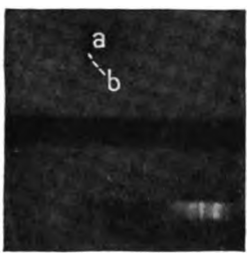
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



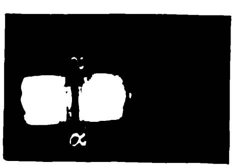
Figur 13.
Auermaße.*



Figur 14.
Auermaße.



Figur 15.
Auermaße.



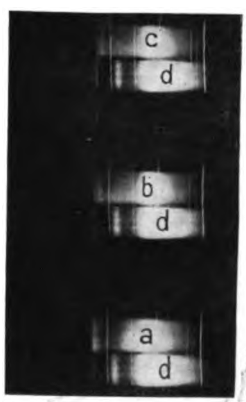
Figur 16.
Neodymoxyd.



Figur 17.
Neodymoxyd.*



Figur 18.
Erbiumoxyd.



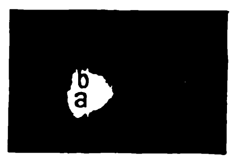
Figur 19.
Thénards Blau.



Figur 20.
Thénards Blau.



Figur 21.
Baryumchromat.*



Figur 22.
Kupfer.



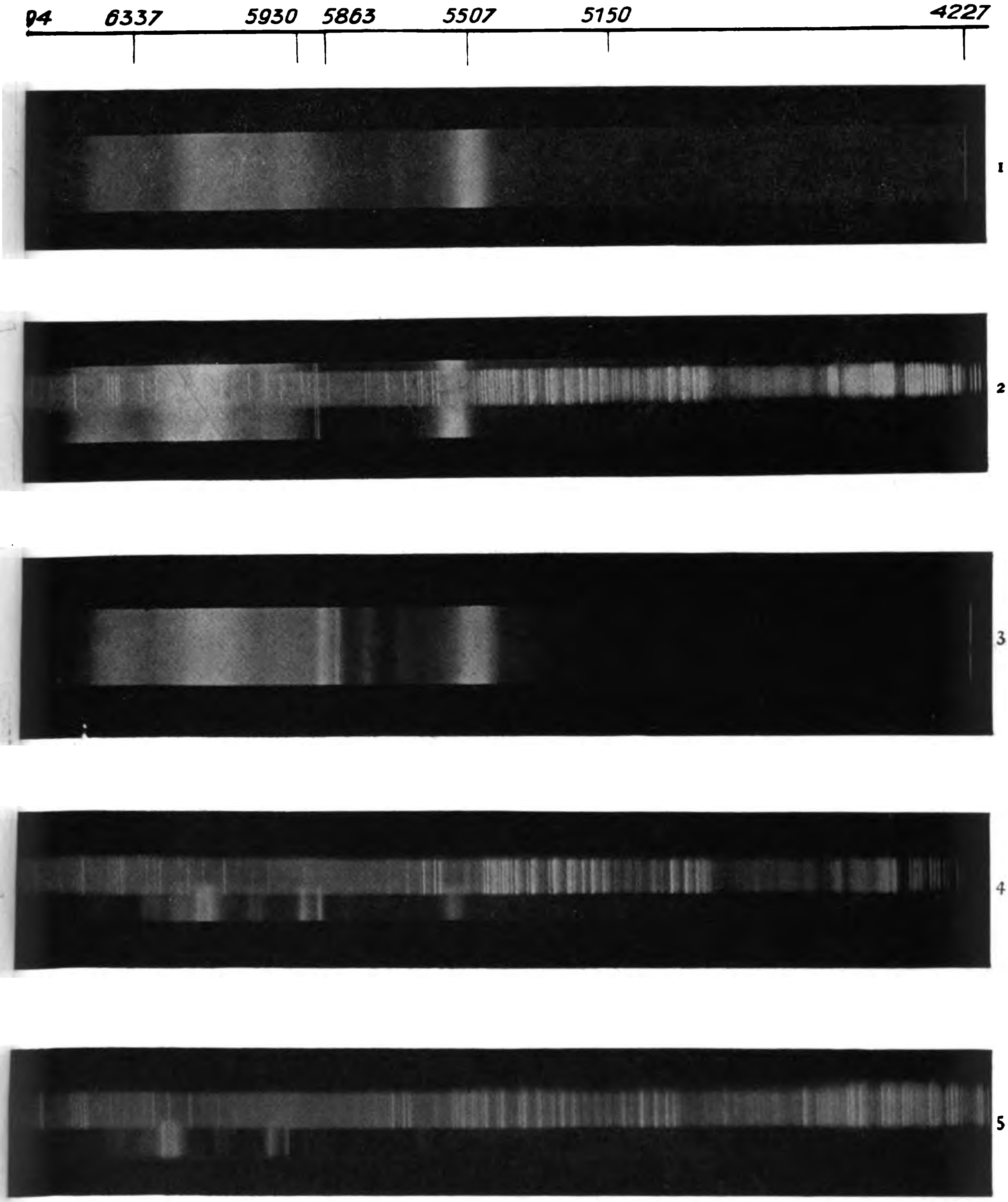
Figur 23.
Gold.

Die mit * bezeichneten direkten Spektralaufnahmen wurden auf grünempfindlichen Perutzplatten, die übrigen auf rotempfindlichen Wrattenplatten gemacht.

K. Schaum und H. Wüstenfeld.

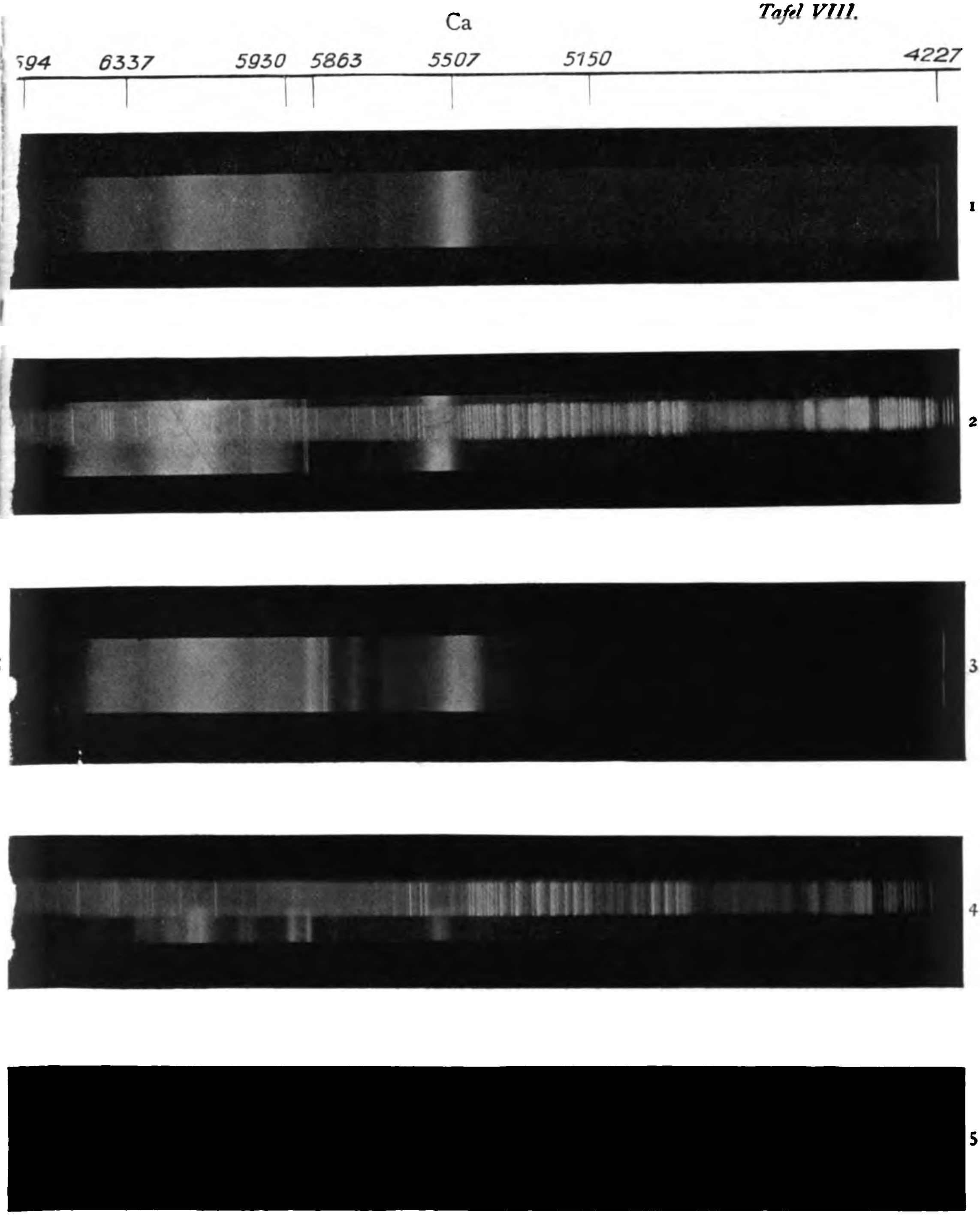
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Ca



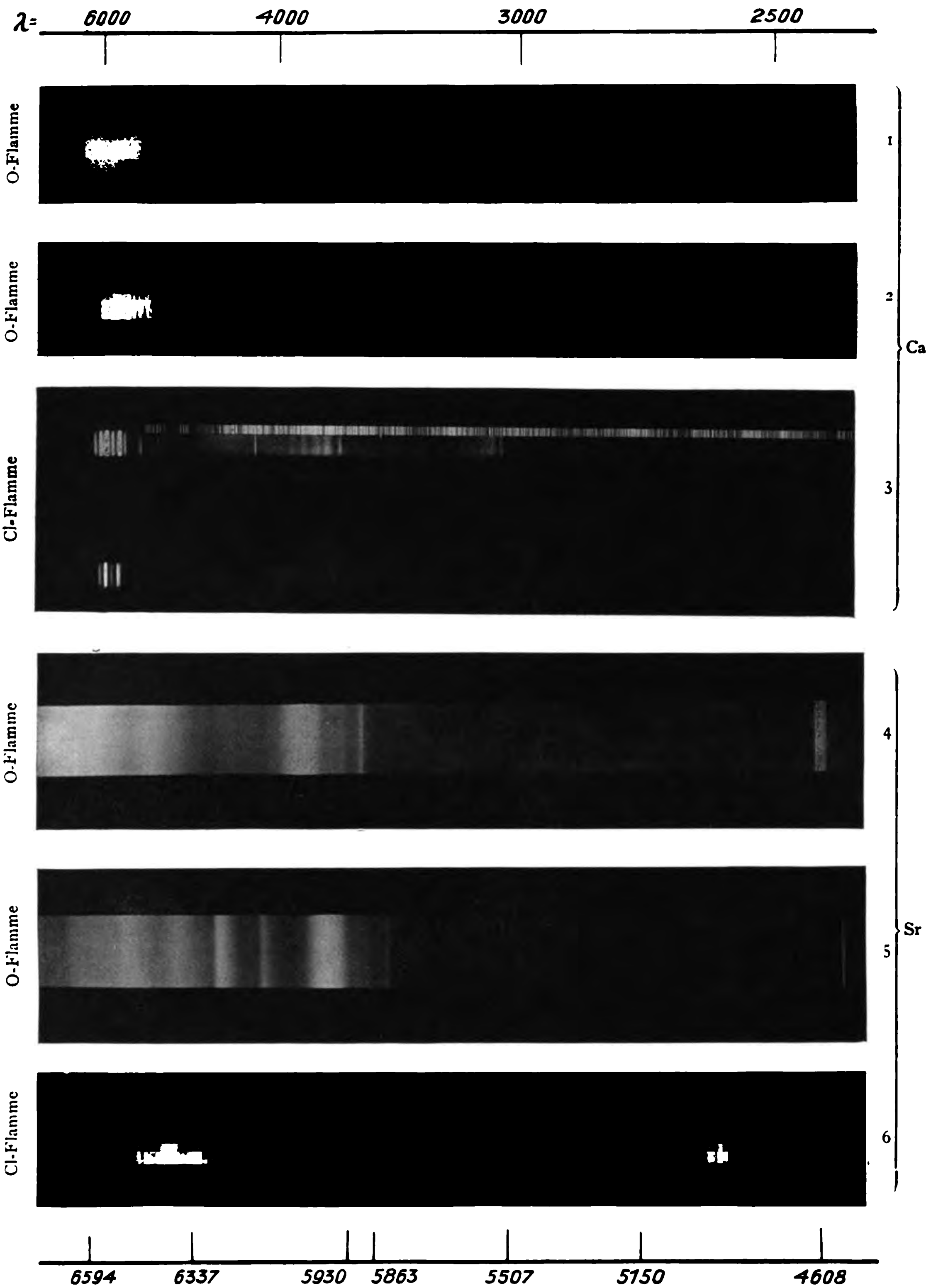
Alfred Harnack.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Alfred Harnack.

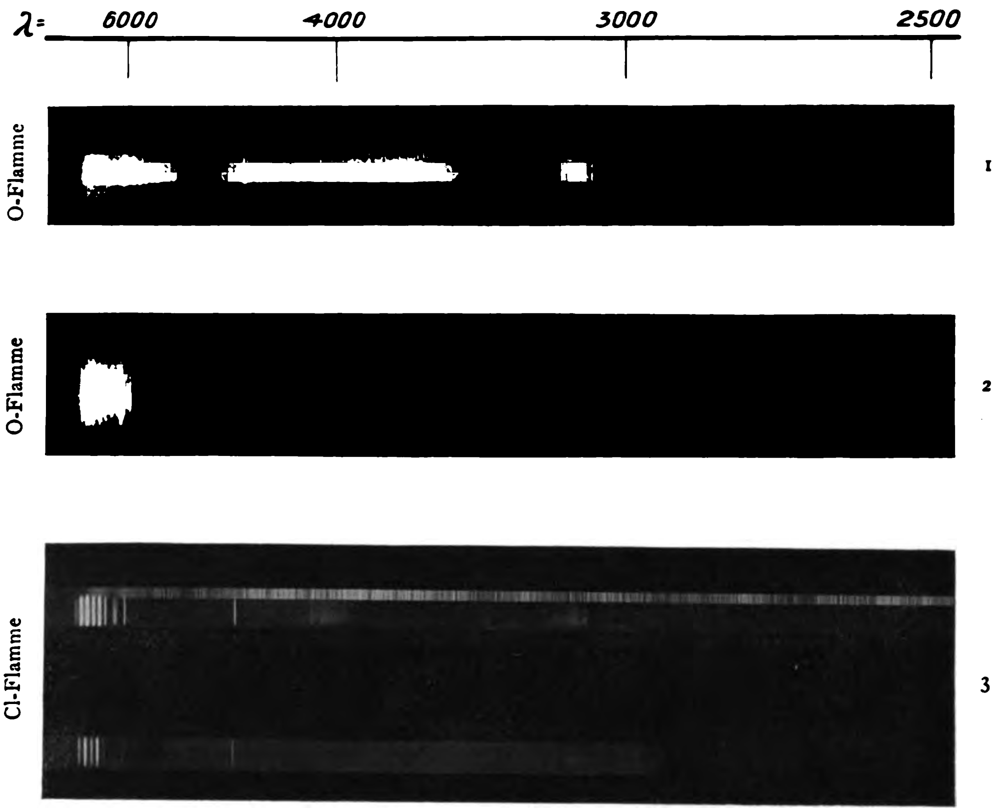
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Alfred Harnack.

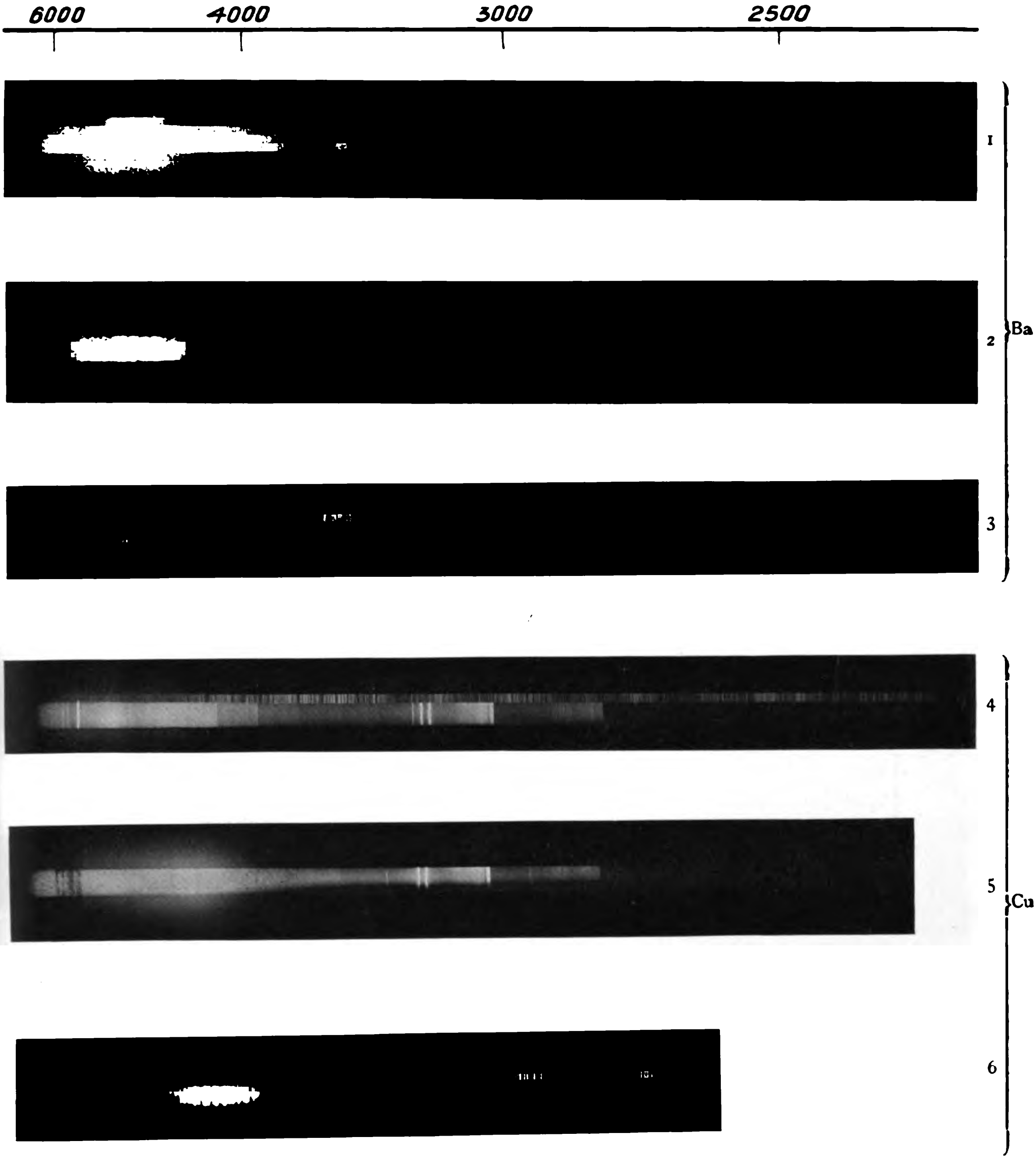
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Sr



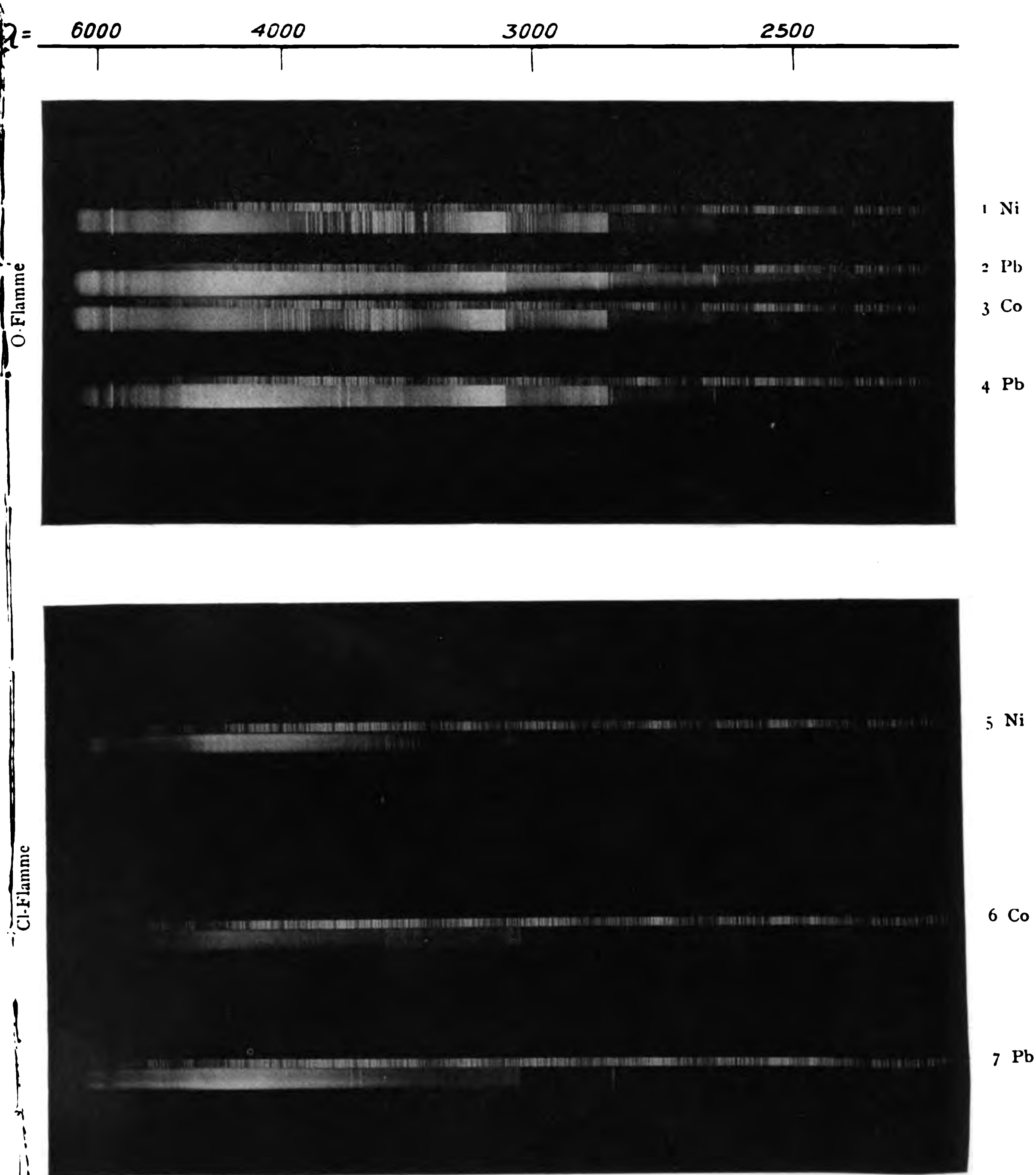
Alfred Harnack.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



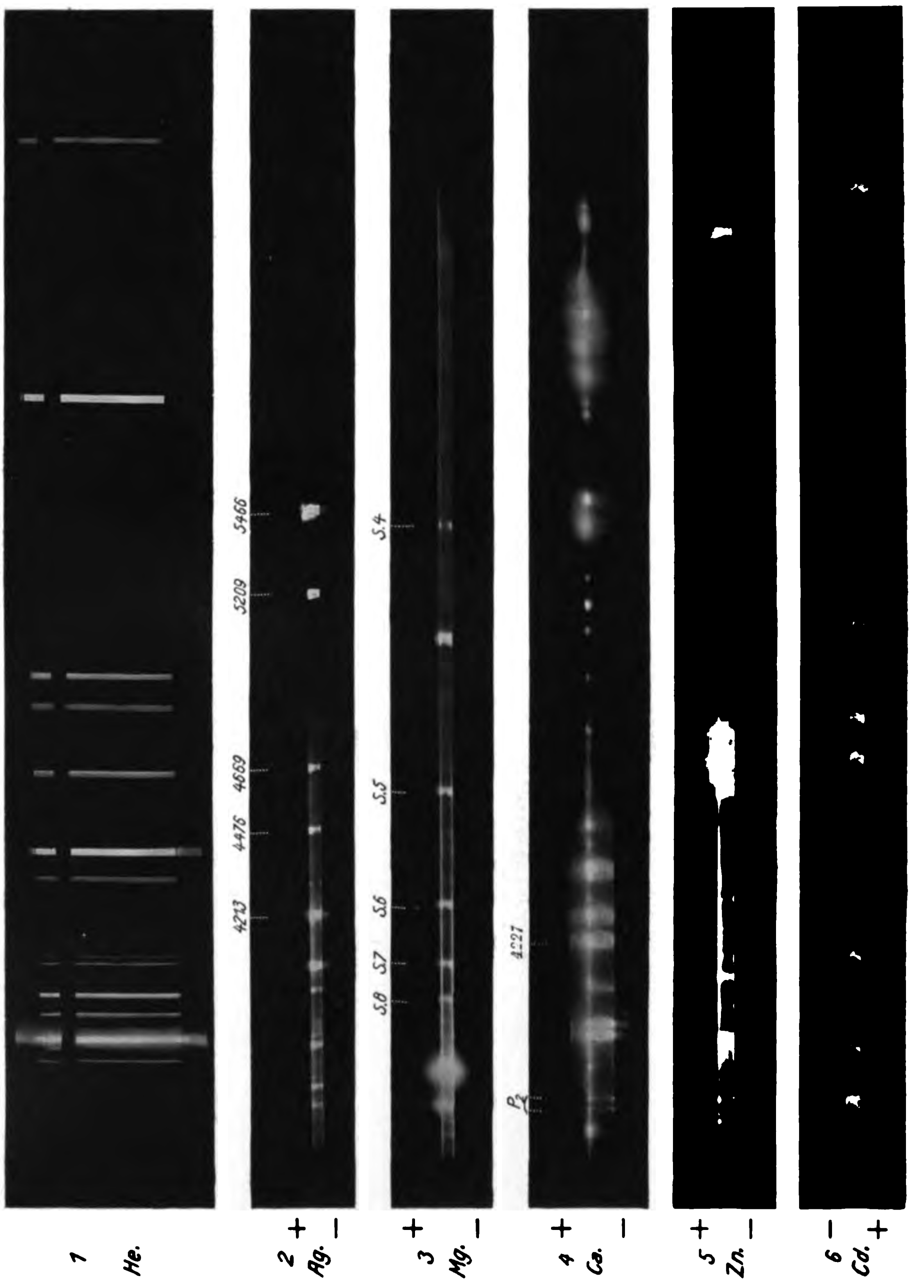
Alfred Harnack.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Alfred Harnack.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Heinrich Oellers.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

Inhalt.

Seite

Zweiter Teil.

Lichtthermostate.

Dritter Teil.

Optische Messinstrumente.

Spirale einen schwarzen Karton auf und hinter ihm den Leuchtkörper mit der Funkenstrecke, so wird bei Funkenbildung der Körper vom Auge abgeblendet und bei Stromunterbrechung geöffnet. Auf diese Weise kann man jedoch nur eine geringe Unterbrechungszahl, 12 pro Sek., erreichen.

Glühofen nach Waentig. Zur Herstellung von Leuchtkörpern ist in jüngster Zeit von P. Waentig ein elektrisch heizbarer Ofen konstruiert worden. Im Prinzip stellt er einen vertikalen elektrischen Widerstands-Ofen dar, der mittels einer Kurbel aufgehoben und gesenkt werden kann. In der Fig. 146 ist derselbe abgebildet. Das Innere des Ofens besteht aus einem Porzellanrohr *d*, das mit Platindraht in der Form einer Spirale umwickelt ist. Weiter ist das Rohr mit Schamotte und Kieselgur umgeben. Die äußere Schicht ist aus Asbest, das Ganze ist mit Aluminiumblech umwickelt, wodurch der Verlust an Wärme durch äußere Strahlung auf ein Minimum gebracht ist. Innen im Ofen befindet sich ein Thermoelement *p* und die Temperatur wird mit Hilfe des Temperaturmessers (Pyrometers) von Le Chatelier gemessen (s. Fig. 147). Sein Meßbereich erstreckt sich von 300⁰ bis 1600⁰. Ablesungen können mit einer Genauigkeit von 1⁰ gemacht werden. Das Gemisch, aus dem der Leuchtkörper besteht und das nun zum Glühen gebracht werden muß, wird in einen Tiegel *c* aus feuerfestem Material geschüttet und bedeckt. Derselbe befindet sich auf einer Erhöhung — einem rechteckigen Block *a* und *b*, der aus einer feuerfesten Masse gemacht ist. Die Form ist so angepaßt, daß er durch den Ofen ganz dicht bedeckt wird. Die Regulierung der Temperatur erfolgt durch die Stromänderung. Der Ofen ist für 220 Volt Netzspannung eingerichtet und erfordert ungefähr 3 Amp. für die Temperatur von 1000⁰. Nachdem nun die Masse die bestimmte Zeit unter der Einwirkung der gewünschten Temperatur gestanden hat, hebt man den Ofen nach oben und läßt die Schmelze rasch erkalten. Dieser Ofen gestattet eine rasche Einstellung der gewünschten Temperatur, die außerdem in verhältnismäßig großen Grenzen variiert werden kann. Die Abkühlung

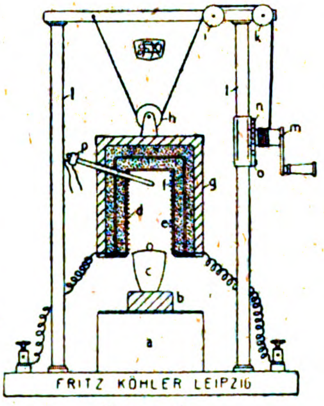


Fig. 146.

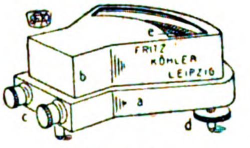


Fig. 147.

Oskar Bonde, Altenburg.

Metzger & Wittig, Leipzig.